

PCT

WEI.TORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 73/06, 73/10, C09K 11/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/11150 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. März 1998 (19.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04802		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1997 (04.09.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 37 600.9 16. September 1996 (16.09.96) DE 196 44 930.8 29. Oktober 1996 (29.10.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 101, D-47800 Krefeld (DE). SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Lisztstrasse 26, D-95444 Bayreuth (DE). FINK, Ralph [DE/DE]; Hardenbergstrasse 7, D-95444 Bayreuth (DE). THELAKKAT, Mukundan [IN/DE]; Hans-Schaefer-Strasse 2, D-95448 Bayreuth (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		

(54) Title: TRIAZINE POLYMERS AND THE APPLICATION THEREOF IN ELECTROLUMINESCENT ARRANGEMENTS

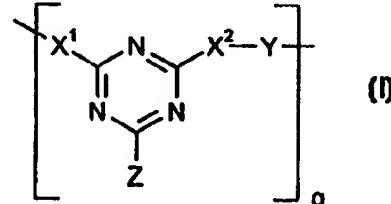
(54) Bezeichnung: TRIAZINPOLYMERE UND DEREN VERWENDUNG IN ELEKTROLUMINESZIERENDEN ANORDNUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to new triazine polymers having formula (I) and the use thereof as a layer in electroluminescent arrangements.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Triazinpolymere der Formel (I) und deren Verwendung als Schicht in elektrolumineszierenden Anordnungen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TC	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Triazinpolymere und deren Verwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen

- 5 Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative 10 Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Bei der Entwicklung lichtemittierender Bauteile für Elektronik oder Photonik kommen heute hauptsächlich anorganische Halbleiter, wie Galliumarsenid, zum Einsatz. Auf Basis derartiger Substanzen können punktförmige Anzeigeelemente hergestellt werden. Großflächige Anordnungen sind nicht möglich.

- 15 Neben den Halbleiterleuchtdioden sind elektrolumineszierende Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen bekannt (US-P 4 539 507, US-P 4 769 262, US-P 5 077 142, EP-A 406 762). Auch mit diesen Materialien können - bedingt durch das Herstellverfahren - nur kleindimensionierte LEDs hergestellt werden.

- 20 Weiterhin werden Polymere, wie Poly-(p-phenylene) und Poly-(p-phenylenvinylene (PPV)) als elektrolumineszierende Polymere beschrieben: G. Leising et al., Adv. Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 32 (1992); Saito et al., Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al., Physical Review B, Vol. 42, No. 18, 11670 oder WO 90/13148. Weitere Beispiele für PPV in Elektrolumineszenzanzeigen werden in EP-A 443 861, WO-A-9203490 und 92003491 25 beschrieben.

EP-A 0 294 061 stellt einen optischen Modulator auf Basis von Polyacetylen vor.

Zur Herstellung flexibler Polymer-LEDs haben Heeger et al. lösliche konjugierte PPV-Derivate vorgeschlagen (WO 92/16023).

- 30 Polymerblends unterschiedlicher Zusammensetzung sind ebenfalls bekannt: M. Stolka et al., Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 1, pp 175-182, 1995; H.

Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No. 6, 551; K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 67 (16), 1995, 2281; EP-A 532 798.

Die organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau
5 in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
- 4 Löcher-transportierende Schicht
- 10 5 Licht-emittierende Schicht
- 6 Elektronen-transportierende Schicht
- 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 8 Topelektrode
- 9 Kontakte
- 15 10 Umhüllung, Verkapselung.

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z.B. in der Anmeldung WO 90/13148 auf der Basis von Poly-(p-phenylenvinylen) beschrieben.
20

Der Aufbau von Mehrschichtsystemen kann durch Aufdampfverfahren, bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden oder durch Gießverfahren erfolgen. Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozeßgeschwindigkeiten bevorzugt. Allerdings stellt der Anlöseprozeß einer bereits aufgebrachten Schicht beim Überschichten mit der nächsten Schicht eine Schwierigkeit dar.
25

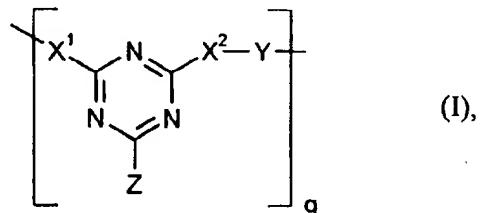
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen mit hoher Leuchtdichte, wobei die aufzubringende Mischung gießbar aufgebracht werden kann.
30

Die Erfindung betrifft daher Polymere mit 1,3,5-Triazineinheiten - im folgenden Triazine genannt - und deren Verwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen als Schicht, z.B. Elektroneninjektionsschicht, elektronenleitende oder lumineszierende Schicht. Polymere diesen Typs weisen gute Reduktionseigenschaften, bei hoher Oxidationsstabilität auf. Zudem sind sie sehr gut filmbildend, besitzen hohe Glasstufen und sind hoch temperaturstabil. Die Verarbeitung erfolgt bevorzugt aus Alkoholen, Ketonen, Ethern oder N-Methylpyrrolidon.

Polymere mit Triazineinheiten sind bekannt (D. Braun, R. Ghahary, T. Ziser, "Triazine-based polymers", Angew. Makromol. Chem. 233 (1995); M. Strukelj, J.C. Hedrick, "Synthesis and Characterization of Novel Poly(aryl) ether pyridyltriazine)s", Macromolecules 27 (1994)). Bei den beschriebenen Materialien handelt es sich zumeist um Polyamide und Polyimide, bzw. 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazine, also unsymmetrisch substituierte Systeme.

Sie besitzen zumeist nur geringe Löslichkeiten in - bevorzugt - Alkoholen, Ketonen, Ethern oder N-Methylpyrrolidon (NMP). Weiterhin sind Imide auf Basis von 2,4,6-Triphenyl-triazinen bekannt (Kray, Seltzer, Winter, "S-Triazine based polybenzimidazoles and polyimides", Amer. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Plast. Chem., Pap. (1971), 31(1)).

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere und/oder Copolymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)

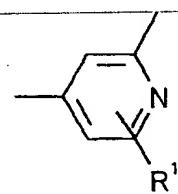
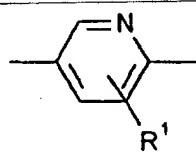
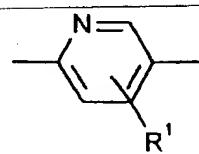
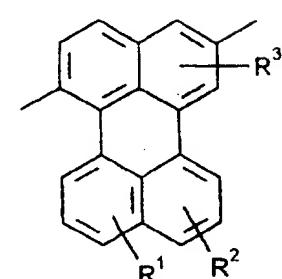
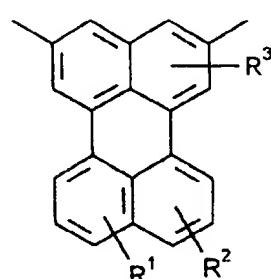
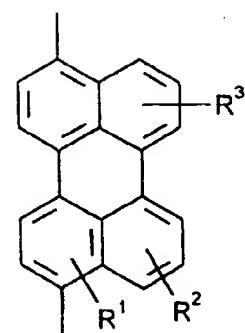
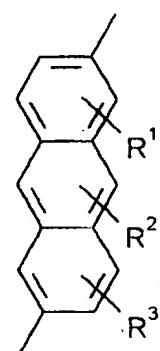
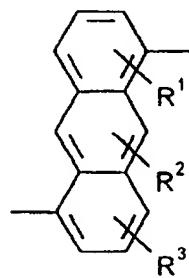
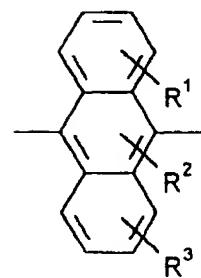
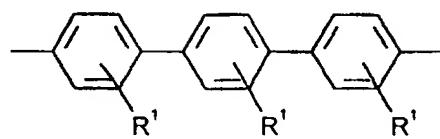
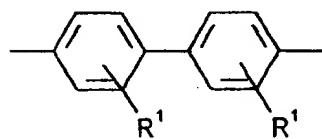
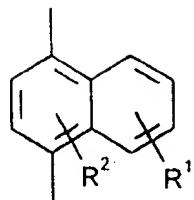
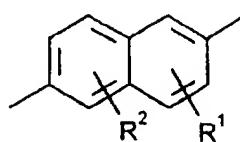
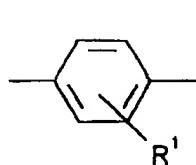


wobei die Reste X¹, X², Y, Z voneinander unabhängig variierbar sind,

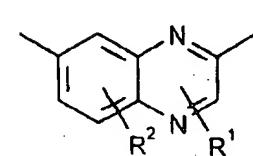
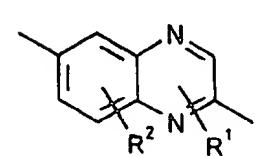
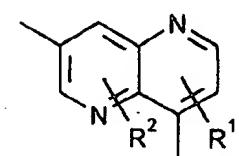
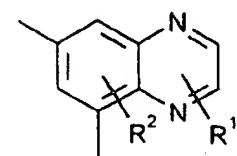
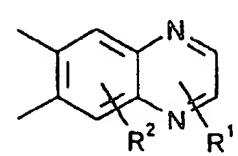
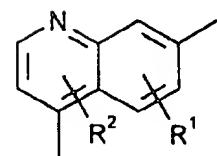
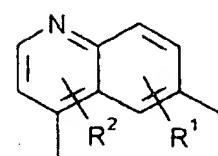
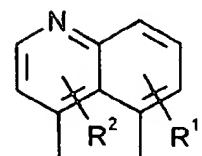
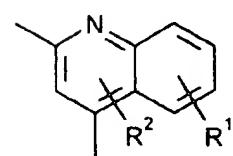
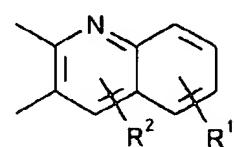
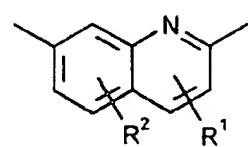
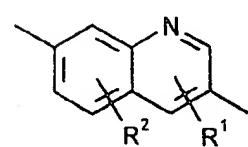
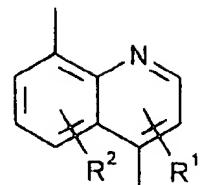
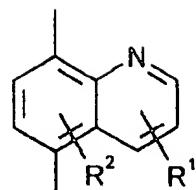
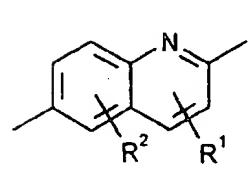
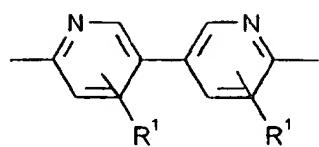
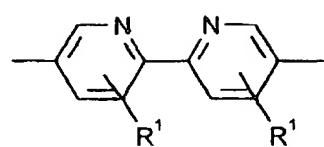
q für eine ganze Zahl von 3 bis 1 000, vorzugsweise 5 bis 500,

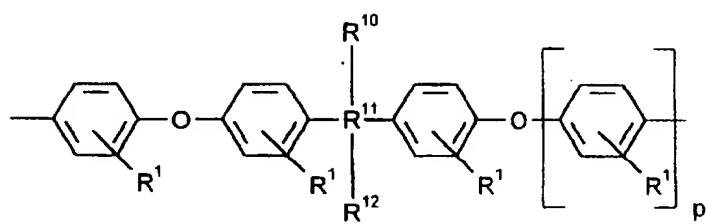
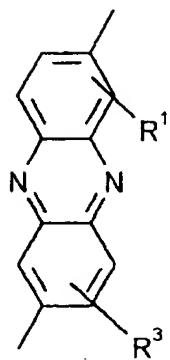
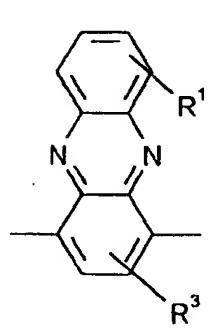
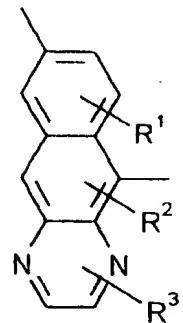
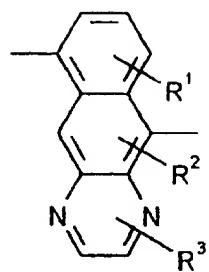
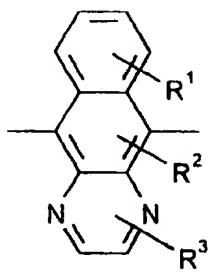
X¹ und X² unabhängig voneinander für -O-, -NH-, Phenyl oder eine chemische Bindung stehen und

Y für einen 2-bindigen Rest steht, ausgewählt aus

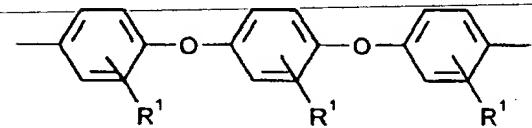
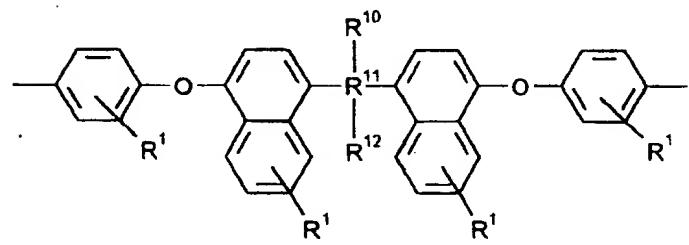


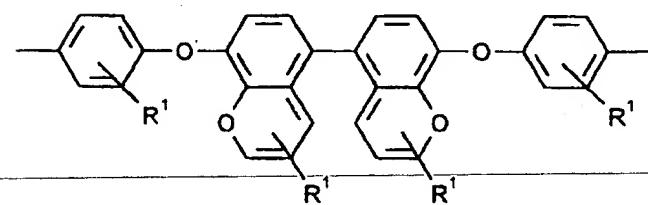
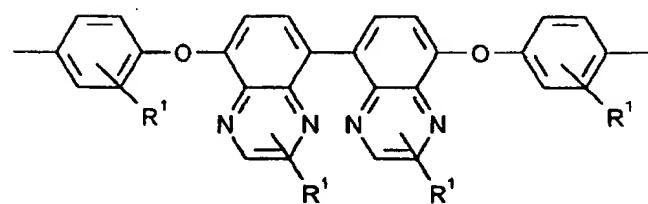
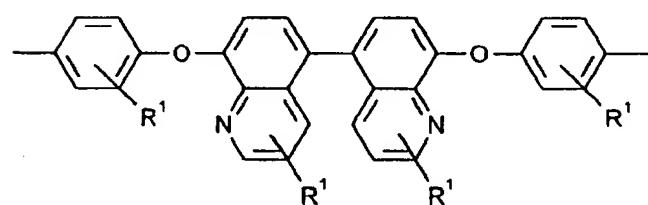
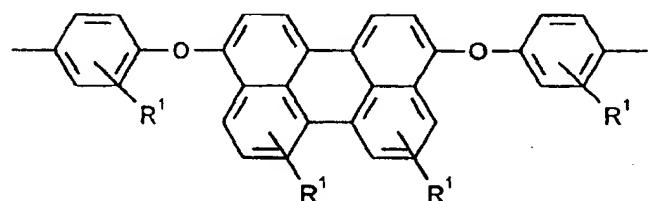
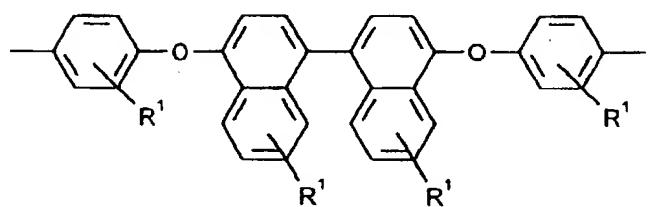
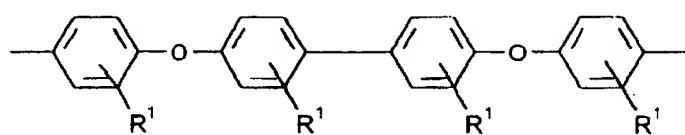
- 5 -

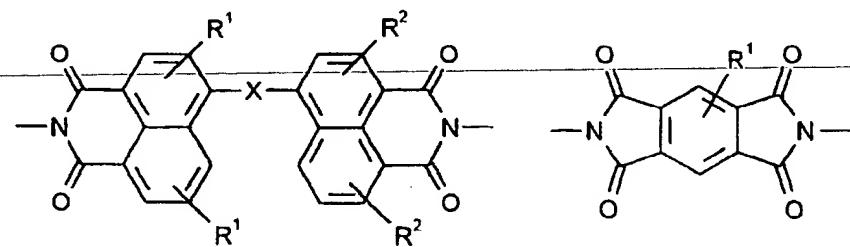
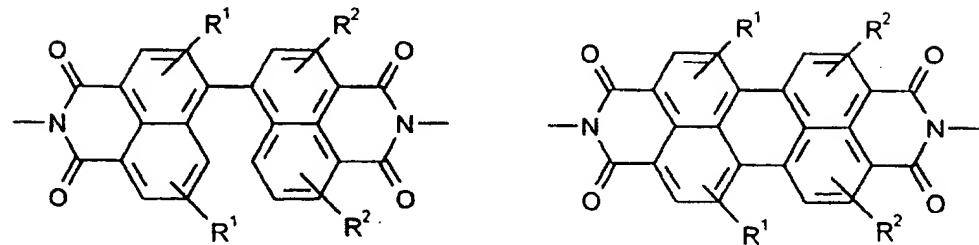
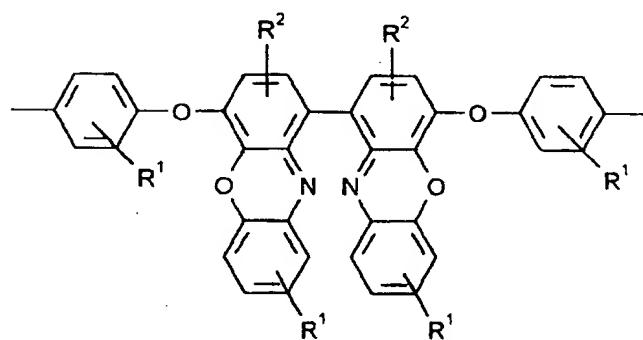
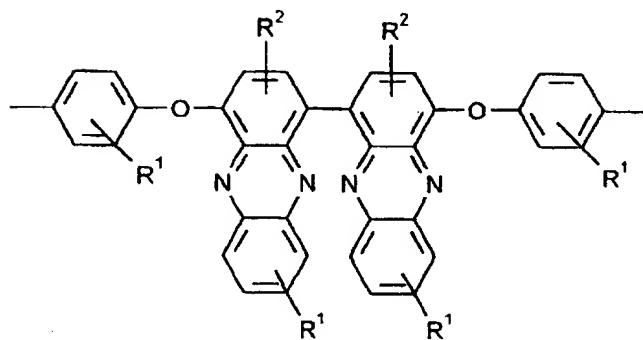
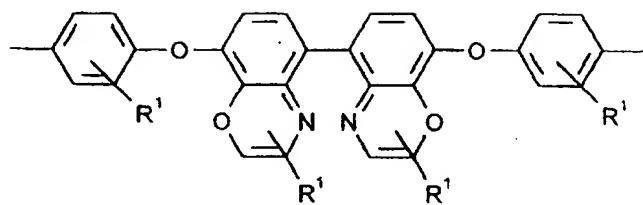


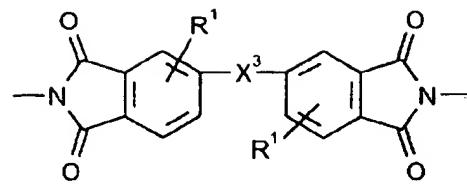


mit $p = 0$ oder 1

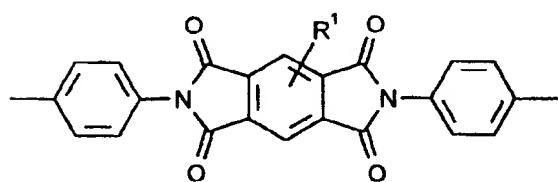
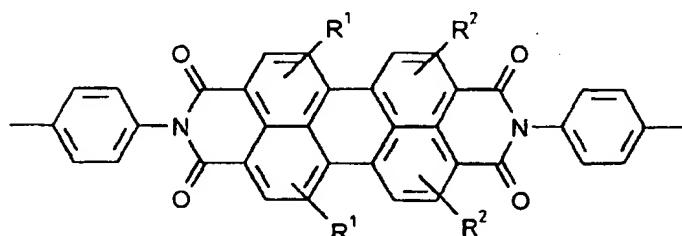
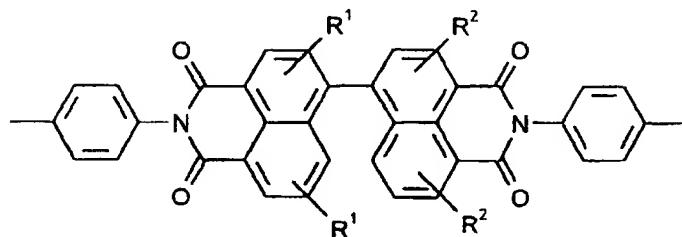








wobei X^3 für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$ steht,



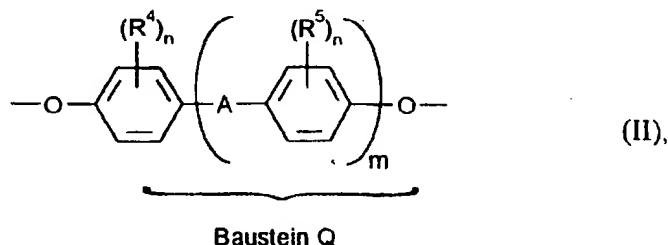
wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, Alkoxycarbonyl-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl oder Cycloalkyl stehen,

- 10 -

R¹¹ für die gleichen Reste wie R¹⁰ oder R¹² mit Ausnahme von Wasserstoff steht, wobei R¹¹ zusätzlich für Sulfonyl oder Sulfoxyl stehen kann, oder

Y für einen Rest der Formel (II) steht

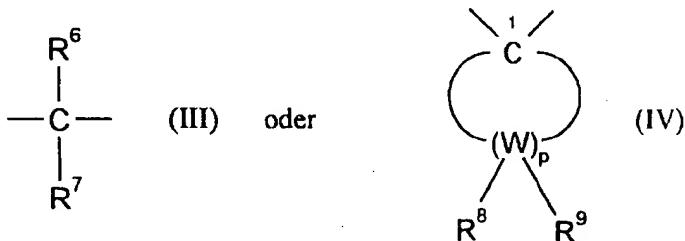


5 wobei

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl, C₆-C₁₂-Aryl, vorzugsweise Phenyl und Biphenyl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Methylphenyl und Ethylphenyl, stehen,

10 n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2 bedeutet,

A für eine chemische Bindung, CO, O, S, SO₂ oder einen Rest der Formel (III) oder (IV)



steht, worin

15 R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, bevorzugt Trifluormethyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl mit gegebenenfalls einem oder mehreren Alkylsub-

stituenten, beispielsweise Cyclohexyl, Methylcyclopentyl und Methylcyclohexyl stehen,

p eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

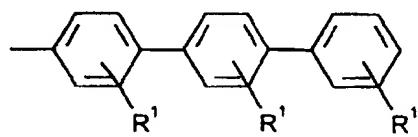
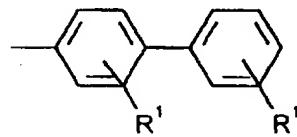
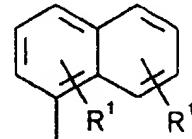
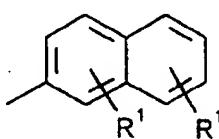
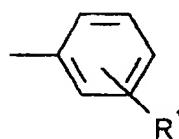
R⁸ und R⁹ für jedes W individuell wählbar sind und unabhängig von
5 einander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, bedeuten und

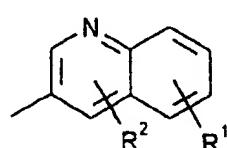
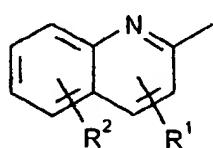
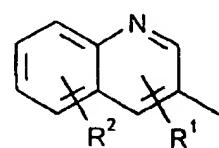
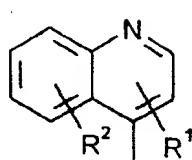
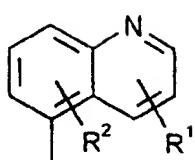
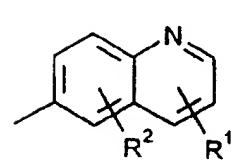
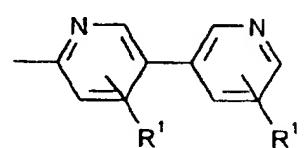
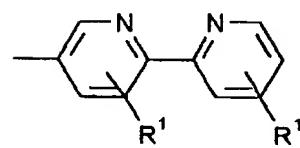
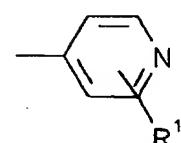
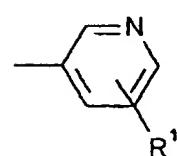
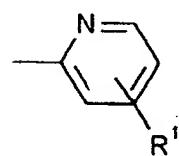
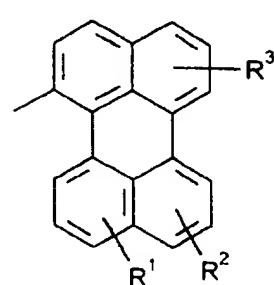
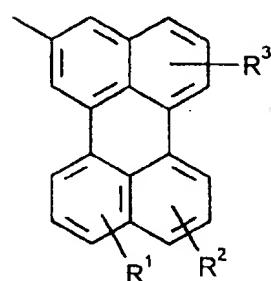
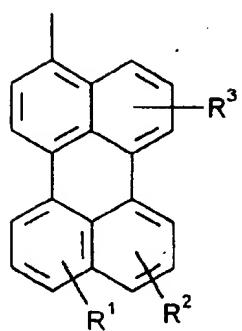
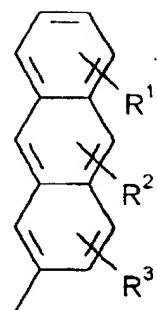
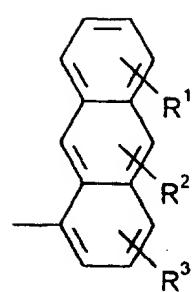
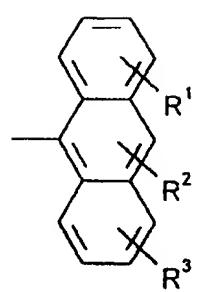
W Kohlenstoff bedeutet,

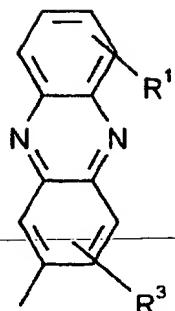
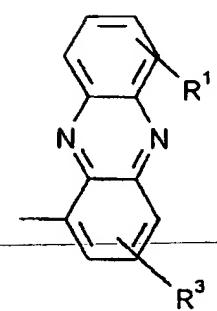
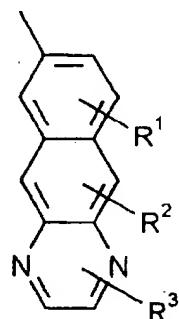
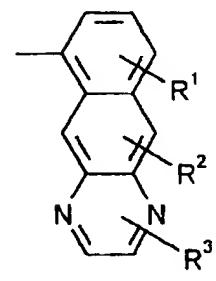
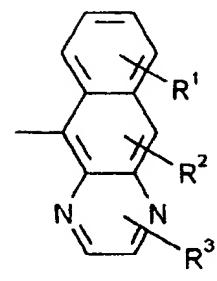
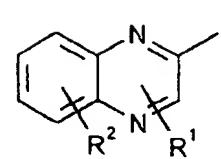
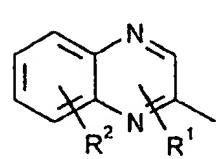
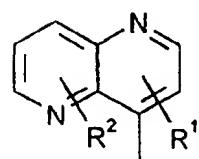
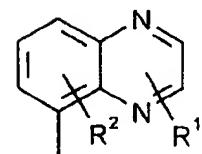
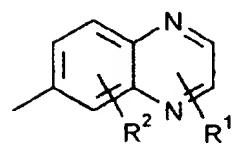
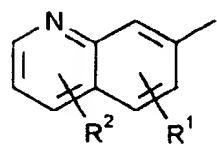
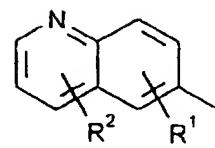
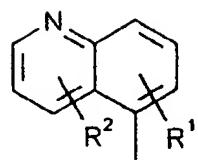
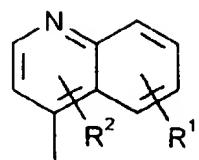
mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom W die Reste R⁸ und R⁹ gleichzeitig Alkyl sind,

10 m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1, bedeutet,

15 Z für Wasserstoff, Halogen, CN, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy carbonyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Pyridyl oder Isochinolyl, C₄-C₁₀-Cycloalkyl oder einen Rest der Formel







wobei R¹, R² und R³ die oben genannte Bedeutung haben,

steht.

Geeignete Diphenole (Baustein Q) der Formel (II) sind z.B.:

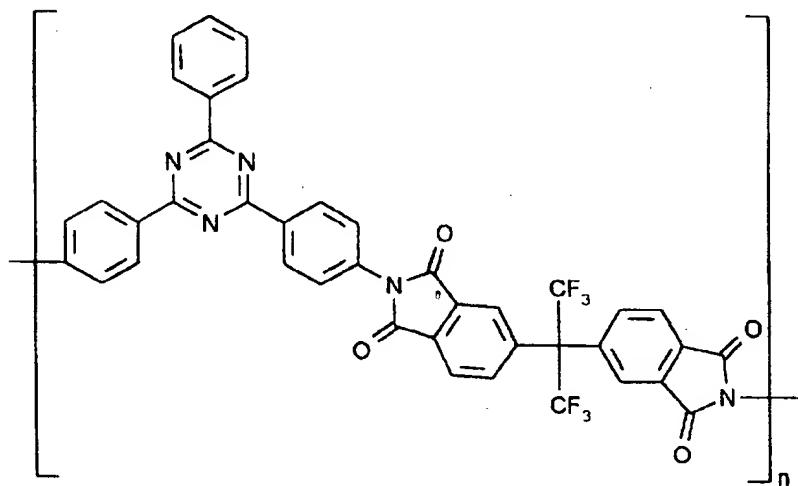
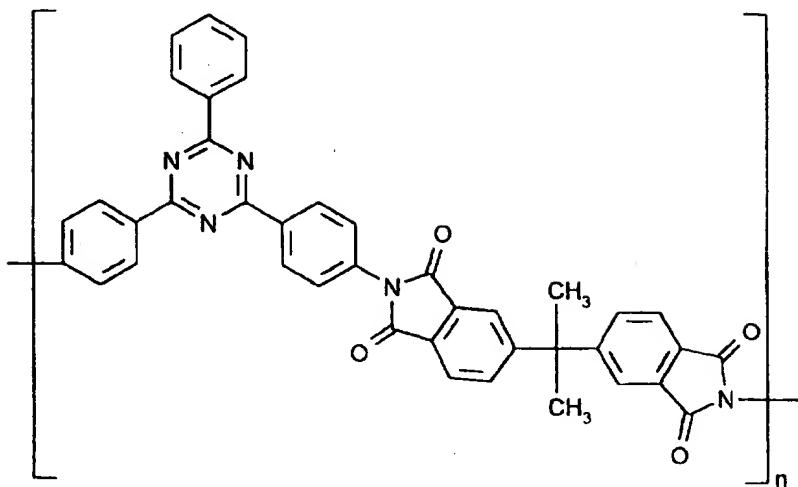
- Hydrochinon,
Methylhydrochinon,
Phenylhydrochinon,
Resorcin,
Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
5 Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,
10 4,4'-Dihydroxybenzophenon,
Hexafluorisopropyliden-diphenol,
3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-cyclohexan,
3,3,5,5-Tetramethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
15 3,3,5,5-Tetramethyl-1,1-bis-(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)-cyclohexan,
3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclopentan,
3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-cyclopentan,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,
a,a'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole
20 sowie deren C₁-C₆-kernalkylierte und kern(F,Cl,Br)halogenierte Verbindungen.

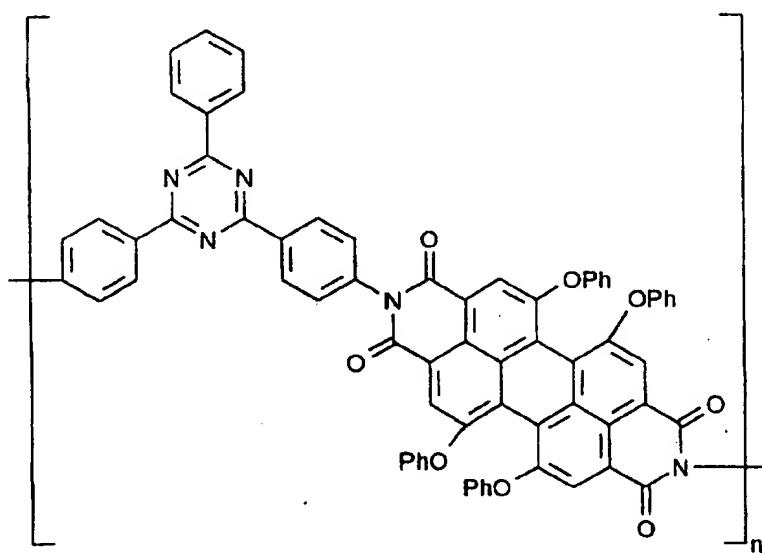
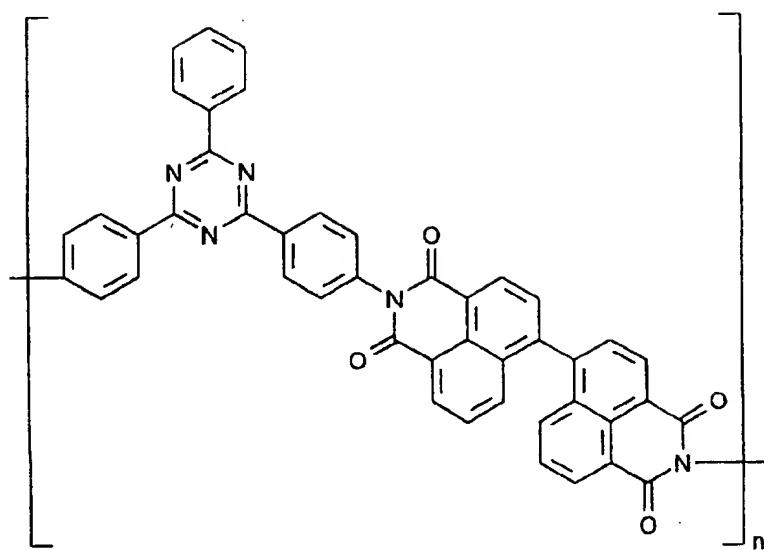
- Diese und weitere geeignete andere Diphenole (Baustein Q) der Formel (II) sind z.B. in den US-A 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 2 069 560, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131, 2 069 573 und 2 999 846, in der DE-A 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 095 und 3 832 936, der FR-A 1 561 518, der JP-A 62 093/86, 62 040/86 und 105 550/86 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

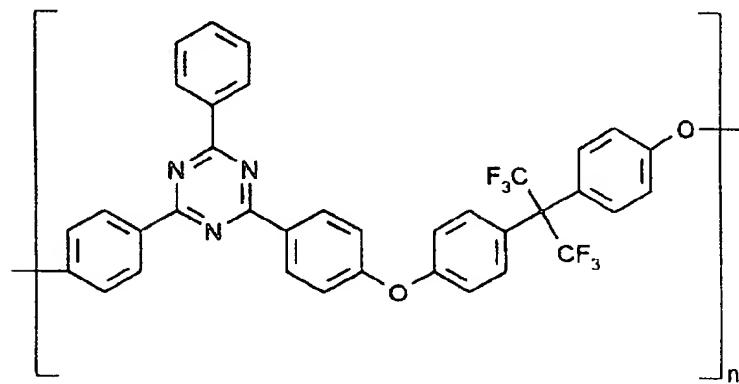
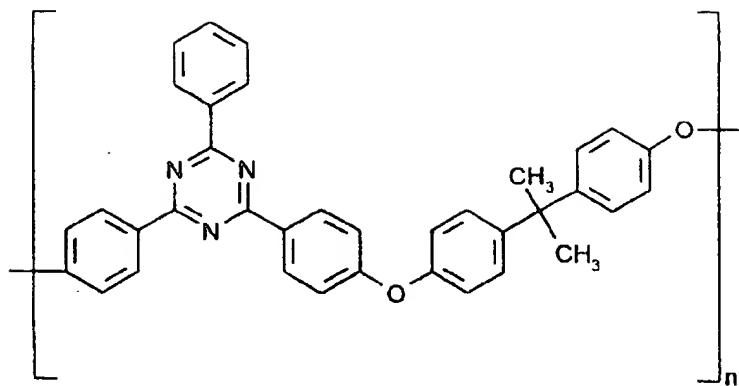
Bevorzugte andere Diphenole sind beispielsweise:

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
5 a,a'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Bis-(3-methyl-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
10 Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,
2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
a,a'-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
15 2,2,-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2,-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
20 1,1,-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
1,6-,1,7-,2,6-,2,7-Naphthalindiol,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
4,4'-Dihydroxybenzophenon.
- 25 R¹, R², R³, R¹⁰ und R¹² können unabhängig voneinander variiert werden und stehen vorzugsweise für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl durch CN oder Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, wie beispielsweise Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, und/oder durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl, oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, beispielsweise Methyl und/oder Ethyl, substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- 30 R¹¹ steht vorzugsweise für die gleichen Reste wie R¹⁰ oder R¹², zusätzlich noch für Sulfonyl oder Sulfoxyl, mit Ausnahme von Wasserstoff.

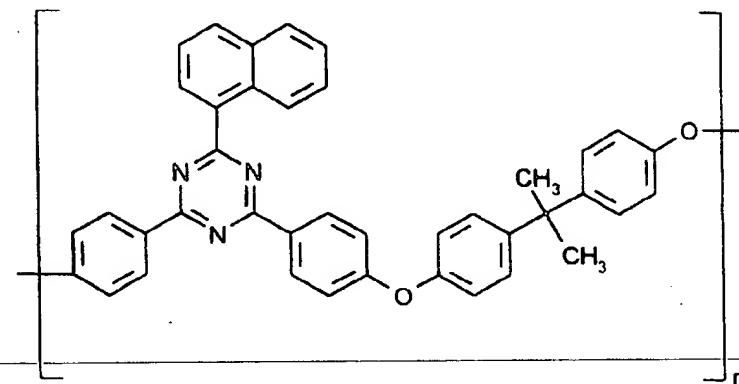
Besonders bevorzugte Polymere sind:

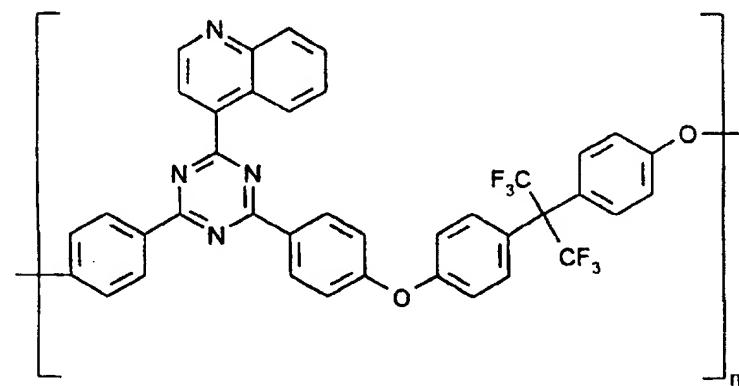
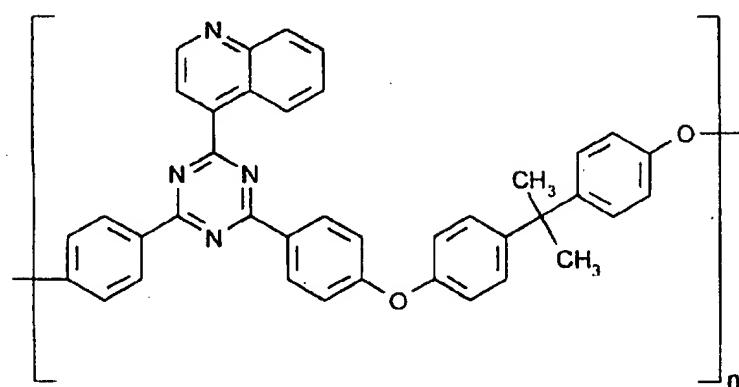
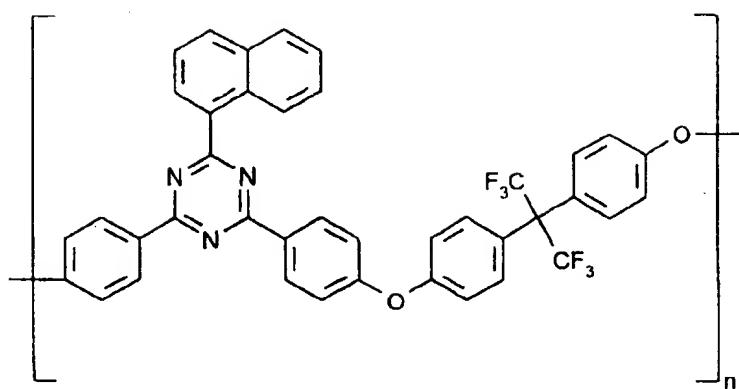


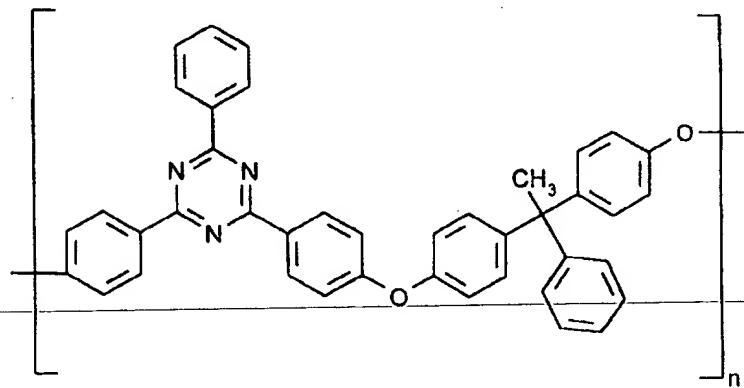
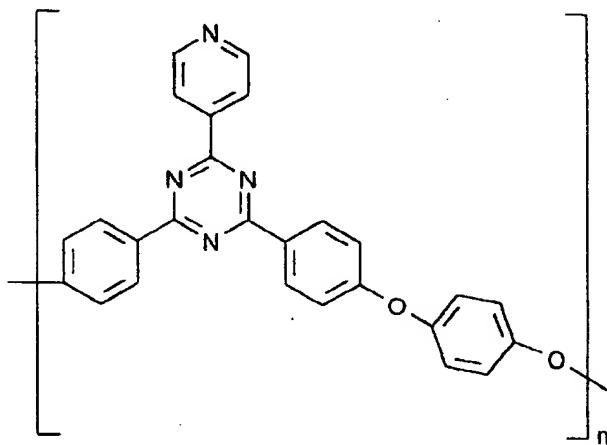
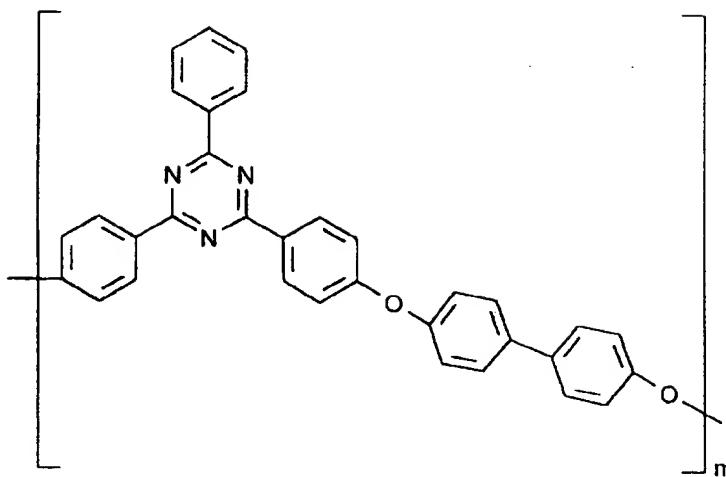


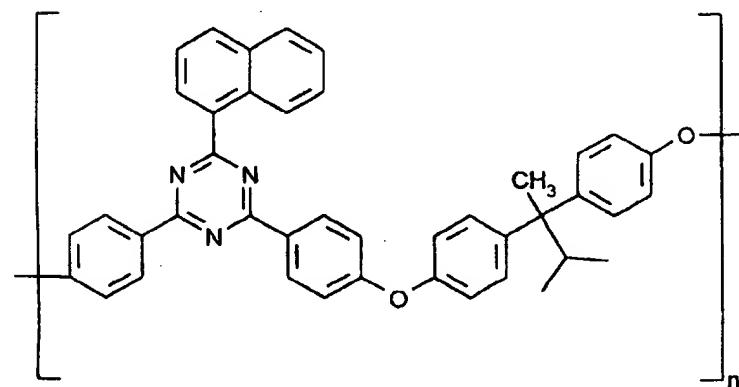
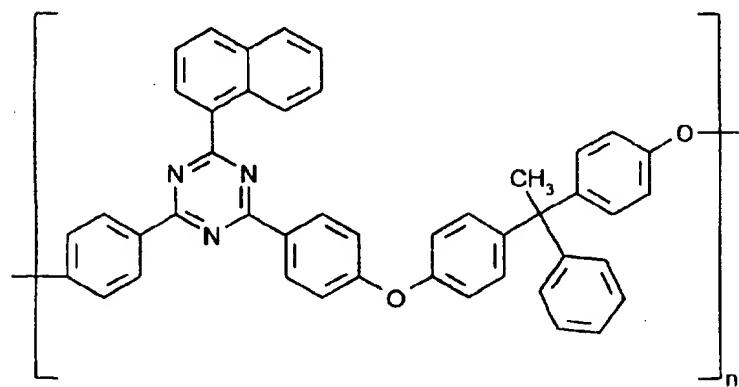
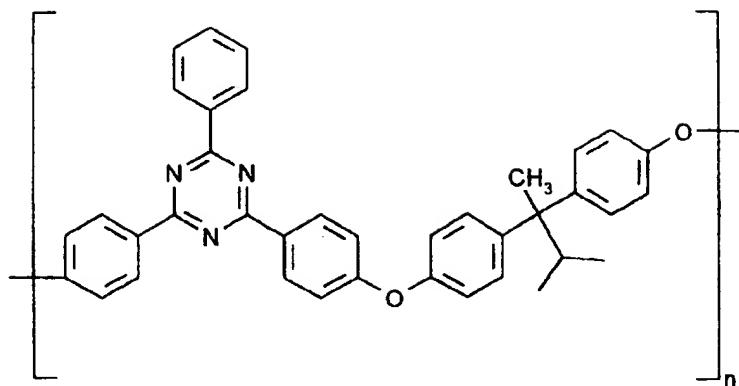


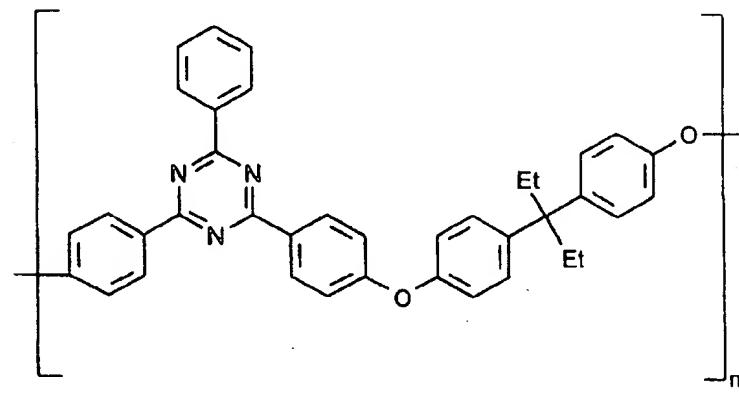
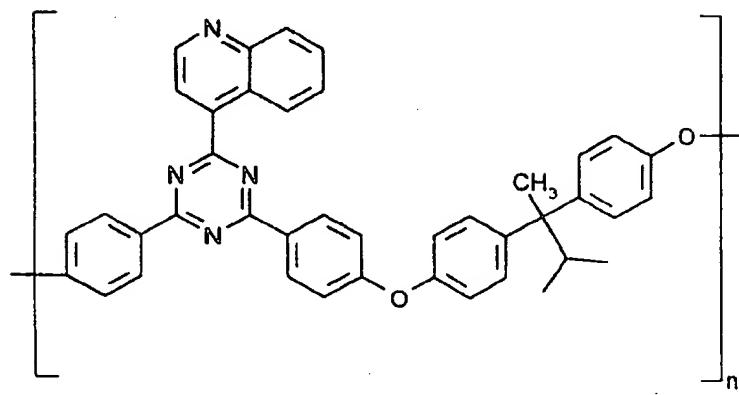
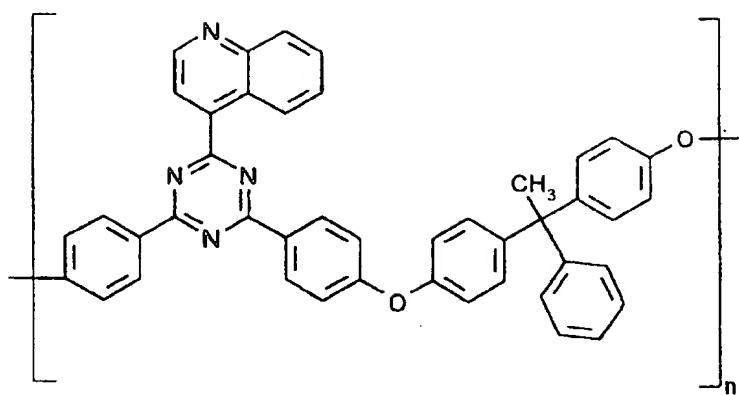
Ph - Phenyl

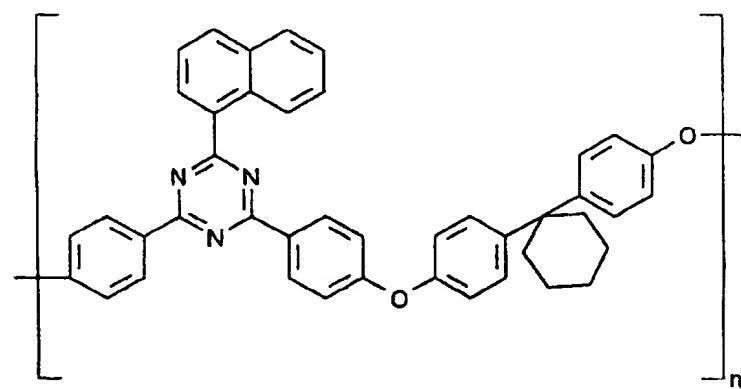
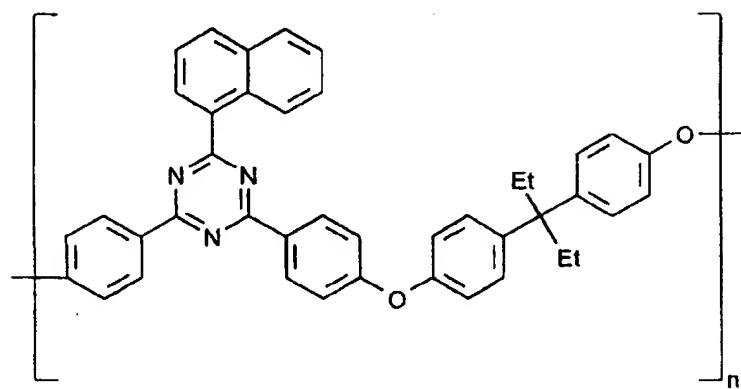
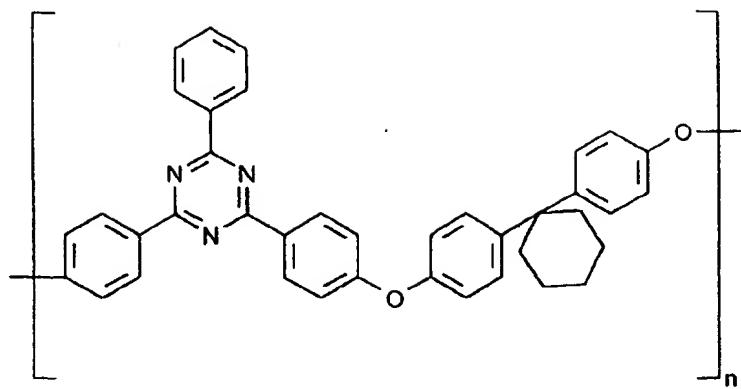


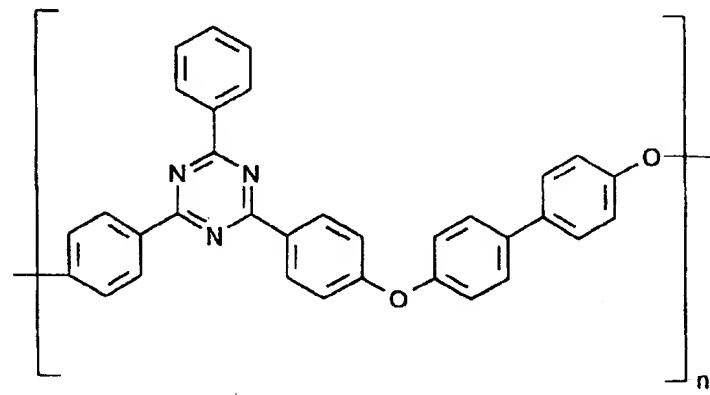
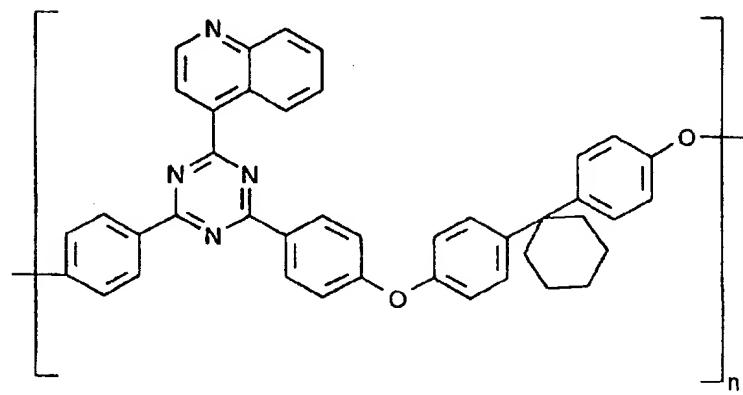
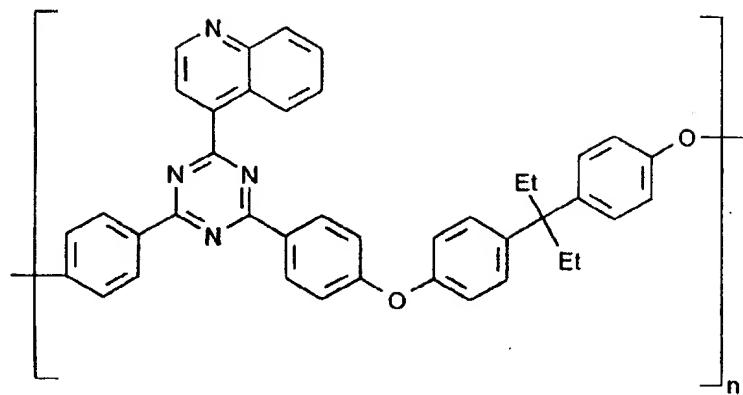


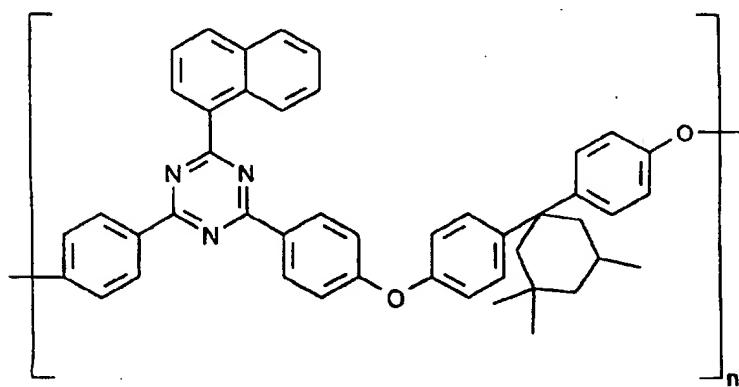
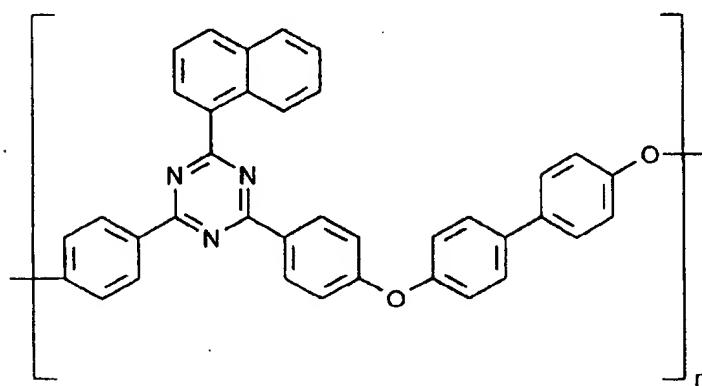
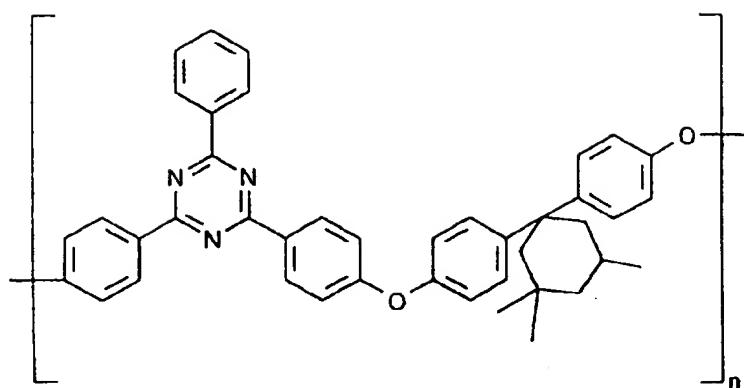


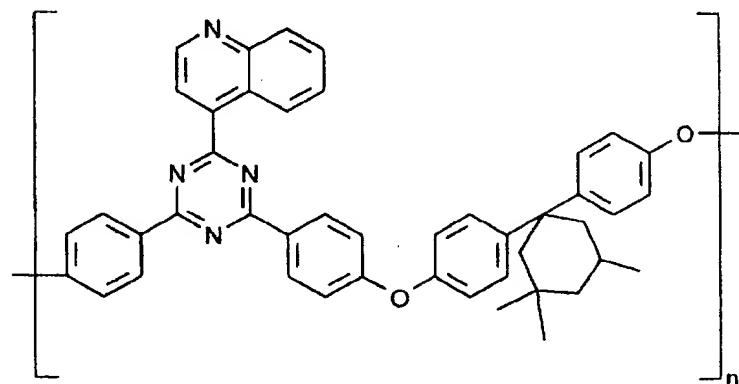
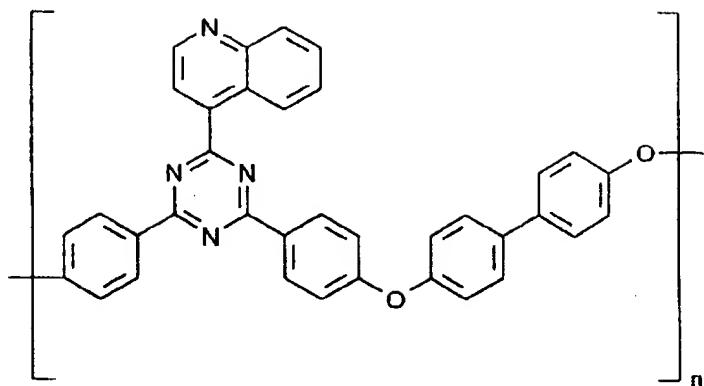












Die erfindungsgemäßen Polymere sind in gängigen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Ketonen, Tetrahydrofuran (THF), N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF) oder chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich.

Zur Herstellung von Schichten aus den erfindungsgemäßen Polymeren werden diese in einem geeigneten Lösemittel gelöst und durch Gießen, Rakeln oder spin-coating auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dabei kann es sich z.B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z.B. eine Folie aus Polycarbonat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennapthalat, Polysulfon oder Polyimid eingesetzt werden.

Als transparente Elektroden sind geeignet

- a) Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.,
 - b) semi-transparente Metallfime, z.B. Au, Pt, Ag, Cu etc.,
 - c) leitfähige Polymerfilme wie Polyaniline, Polythiophene, etc.
- 5 Die Metallocid- und die semitransparenten Metallfilmelektroden werden durch Techniken wie Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung, etc., in dünner Schicht aufgebracht. Die leitfähigen Polymerfilme werden durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln etc. aus der Lösung aufgebracht.
- 10 Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 30 Å bis etwa mehrere µm, vorzugsweise 100 Å bis 5 000 Å.
- Die elektrolumineszierende Schicht wird direkt auf die transparente Elektrode oder auf eine gegebenenfalls vorhandene ladungstransportierende Schicht als dünner Film aufgebracht. Die Dicke des Films beträgt 10 bis 500 nm, vorzugsweise 20 bis 400 nm, besonders bevorzugt 50 bis 250 nm.
- 15 Auf die elektrolumineszierende Schicht kann eine weitere ladungstransportierende Schicht eingefügt werden, bevor eine Gegenelektrode aufgebracht wird.
- 20 Eine Zusammenstellung von geeigneten ladungstransportierenden Zwischenschichten, bei denen es sich um loch- und/oder elektronenleitenden Materialien handeln kann, die in polymerer oder niedermolekularer Form gegebenenfalls als Blend vorliegen können, ist in EP-A 532 798 aufgeführt. Besonders geeignet sind speziell substituierte Polythiophene, die über lochtransportierende Eigenschaften verfügen. Sie sind beispielsweise in EP-A 686 662 beschrieben.
- 25 Der Gehalt an niedermolekularem Lochleiter in einem polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 85 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%. Filmbildende Lochleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden.
- Der Gehalt an niedermolekularen Elektronenleitern im polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 85 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 75

Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden.

Die Gegenelektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent sein kann. Vorzugsweise eignen sich Metalle, z.B. Al, Au, Ag, Mg, In, etc. oder Legierungen und Oxide dieser, die durch Techniken wie Aufdampfen, Aufsputtern, 5 Platinierung aufgebracht werden können.

Die erfindungsgemäße Anordnung wird durch zwei elektrische Zuführungen (z.B. Metalldrähte) mit den beiden Elektroden in Kontakt gebracht.

10 Die Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt Licht der Wellenlänge von 200 bis 2000 nm. Sie zeigen im Bereich von 200 bis 2000 nm Photolumineszenz.

Die erfindungsgemäßen Anordnungen sind zur Herstellung von Einheiten zur Beleuchtung und zur Informationsdarstellung geeignet.

15 Die Herstellung der Triazinpolymere erfolgt nach allgemein bekannten Methoden, vgl. z.B. H. R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Kapitel 9 und Part B, Kapitel 15, (1992).

5-Ring Polyimide:

20 Das entsprechende s-Triazin Diamin wird zusammen mit einer stöchiometrischen Menge des 5-Ring-Di-Anhydrids in NMP vorgelegt (10 Gew.-%) und zunächst 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete Polyamidcarbonsäure kann durch Fällen in Methanol gewonnen werden. Eine Imidisierung wird durch mehrstündiges Heizen der viskosen Mischung auf 200°C erreicht. (Vorschrift analog "Handbook of Polymer Synthesis", Part B, Kapitel 15, Seite 941, H.R. Kricheldorf 1992))

25 6-Ring Polyimide:

Das entsprechende s-Triazin Diamin wird zusammen mit einer stöchiometrischen Menge des 6-Ring-Di-Anhydrids in m-Kresol und einer katalytischen Menge Isochinolin vorgelegt (10 Gew.-%) und 24 Stunden auf 200°C erhitzt. Das Polymer

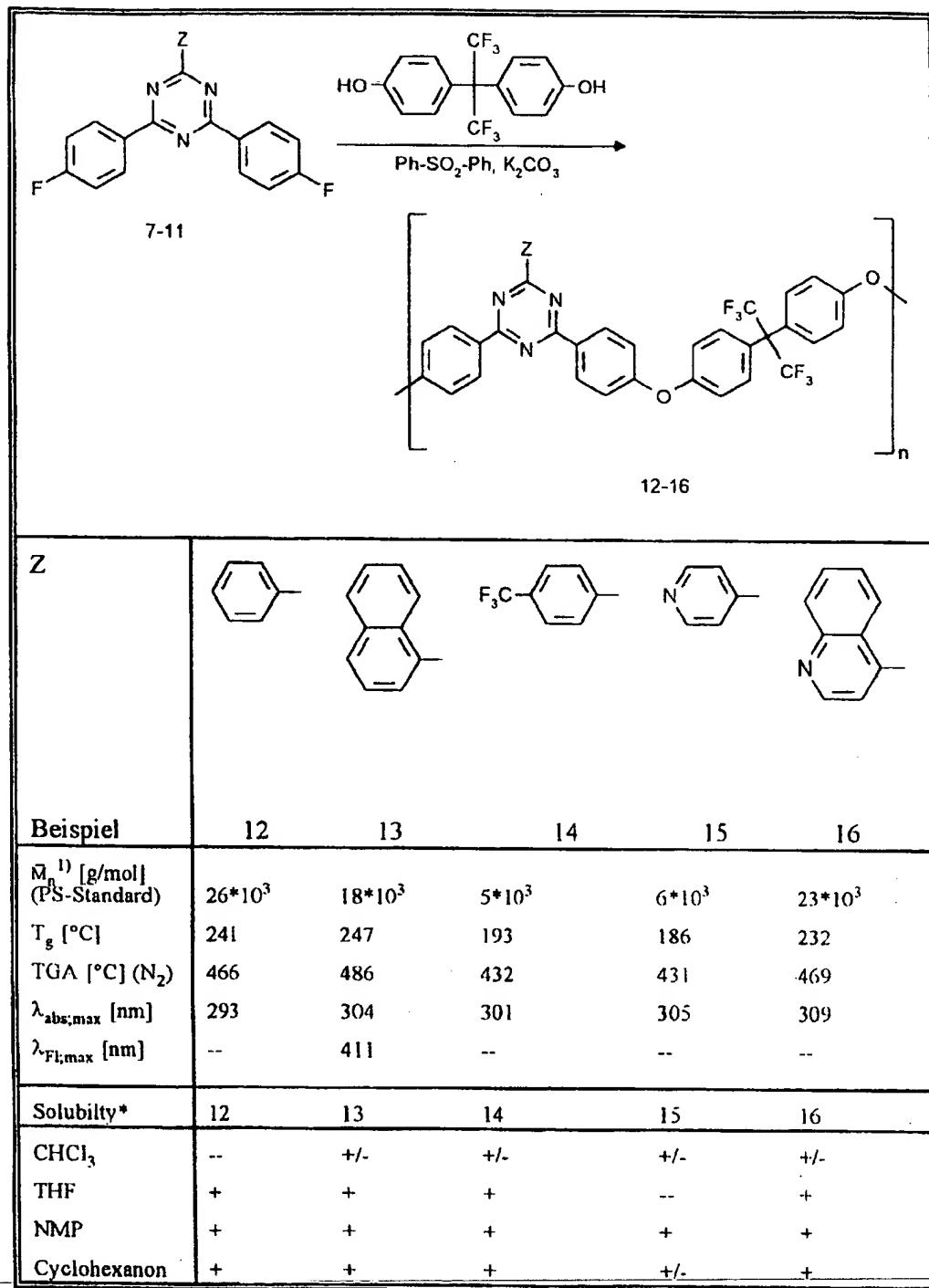
wird in Methanol ausgefällt. (Vorschrift analog "Handbook of Polymer Synthesis", Part B, Kapitel 15, Seite 911, H. R. Kricheldorf (1992))

Polyether:

Das entsprechende Di-halo-s-triazin wird mit einer stöchiometrischen Menge eines Diphenols in bevorzugt NMP oder Diphenylsulfon (10 Gew.-%) mit einer dem Diphenol entsprechenden Menge Kaliumcarbonat vorgelegt und mit Toluol am Wasserabscheider für 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Toluols wird nochmals 5 bis 12 Stunden erhitzt und dann in Methanol gefällt. (Vorschrift analog "Handbook of Polymer Synthesis", Part A, Kapitel 8, Seite 545, H. R. Kricheldorf (1992))

Im folgenden sind ausgewählte Poly-s-Triazinether hinsichtlich ihrer Synthese und ihrer Eigenschaften erwähnt:

- 30 -



* bezogen auf 0,1 Gew.-% Lösung

¹⁾ Molekulargewicht (Zahlenmittel)

Darstellung der AusgangsverbindungenBeispiele

- N-Benzylidenanilin (Aldrich) (1),
4-Trifluormethyl-N-benzylidenanilin (2),
5 N-(4-Pyridylen)-aniline (3),
N-(6-Chinolyden)-aniline (4),
N-(1-Naphthyliden)-aniline (5)

Anilin und der dazu korrespondierende Aldehyd werden in einer stöchiometrischen Menge in Chloroform (10 bis 30 gew.-%ig) gelöst und 3 h am Wasserabscheider zu Rückfluß erhitzt. Die resultierende gelbe Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 99 % der Theorie

¹H-NMR (CDCl₃):

- (2) δ = 8,74 (1H), 8,75 (2H, arom.), 7,81 (2H, arom.), 7,28 (5H, arom.);
(3) δ = 8,75 (2H, arom.), 8,44 (1H), 7,71 (2H, arom.), 7,28 (5H, arom.);
15 (4) δ = 9,11 (1H), 9,04 (1H, arom.), 8,85 (1H, arom.), 8,20 (1H, arom.), 7,91 (1H, arom.), 7,63 (2H, arom.), 7,35 (5H, arom.);
(5) δ = 9,09 (1H), 9,01 (1H, arom.), 7,91 (3H, arom.), 7,51 (2H, arom.), 7,29 (5H, arom.)

4-Fluor-benzamidin-hydrochlorid (7)

- 20 4-Fluorbenzoësäurenitril (200 mmol) und Ethanol (205 mmol) werden in 100 ml Benzol gelöst. Durch die Lösung werden ca. 40 min HCl geleitet, weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und in 1 l Diethylether gefällt. Das farblos anfallende Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 52 % der Theorie.

Das so entstandene 4-Fluor-benzimidooester-Hydrochlorid (100 mmol) wird dann in 250 ml ammoniakalischem Ethanol suspendiert und solange bis auf 50°C erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und das farblose Produkt getrocknet. Ausbeute: 98 % der Theorie.

5 ¹H-NMR (d⁶-DMSO): δ = 9,41 (4H), 8,01 (4H, arom.)

4,4'-Difluor-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazin (8),

4,4'-Difluor-4"-trifluormethyl-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazin (9)

4,4'-Difluor-2,4-diphenyl-6-(1-naphthyl)-1,3,5-triazin (10),

4,4'-Difluor-2,4-diphenyl-6-(6-pyridyl)-1,3,5-triazin (11),

10 4,4'-Difluor-2,4-diphenyl-6-(6-chinolyl)-1,3,5-triazin (12)

50 mmol 4-Fluor-benzamidin und 23 mmol des korrespondierenden Anilidens werden in 40 ml DMF für 24 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird in 1 l Methanol gefällt, das farblose Produkt abgesaugt und durch Sublimation (220 bis 290°C; 10⁻⁶ mbar) aufgereinigt. Ausbeute: 23 bis 48 % der Theorie)

15

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄):

(8) δ = 8,65 (6H, arom.), 7,55 (3H, arom.), 7,20 (4H, arom.);

(9) δ = 8,75 (6H, arom.), 7,98 (2H, arom.), 7,43 (4H, arom.);

20

(10) δ = 9,12 (1H, arom.), 8,75 (4H, arom.), 8,50 (1H, arom.), 8,05 (2H, arom.), 7,62 (3H, arom.), 7,21 (4H, arom.);

(11) δ = 8,85 (2H, arom.), 8,70 (4H, arom.), 8,49 (2H, arom.), 7,21 (4H, arom.);

(12) δ = 9,15 (1H, arom.), 8,98 (1H, arom.), 8,65 (4H, arom.), 8,21 (2H, arom.), 7,62 (2H, arom.), 7,15 (4H, arom.)

25

3,3'-Diamino-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazin (17)

3-Nitro-benzamidin (Adrich) (48 mmol) und N-Benzylidenanilin (1) (22 mmol) werden in 200 ml Ethanol 24 Stunden bei 60°C erhitzt und das ausfallende farblose 3,3'-Dinitro-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazin wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 74 % der Theorie.

5 ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄):

(17) δ = 9,40 (2H, s), 9,05 (2H, d), 8,70 (2H, d), 8,45 (2H, d), 7,75 (2H, m), 7,15 (3H, m)

Das so entstandene 3,3'-Dinitro-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazin (5 mmol) wird in 50 ml Ethanol und 20 ml konzentrierter Salzsäure mit 8 g SnCl₂*2H₂O 8 Stunden zum Rückfluß erhitzt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 81 % der Theorie.

Das freie Amin wird durch Dispergieren in 5 %iger NaOH H₂O/Ethanol (1:1) und leichtes Erhitzen erhalten.

15 ¹H-NMR (d⁶-DMSO):

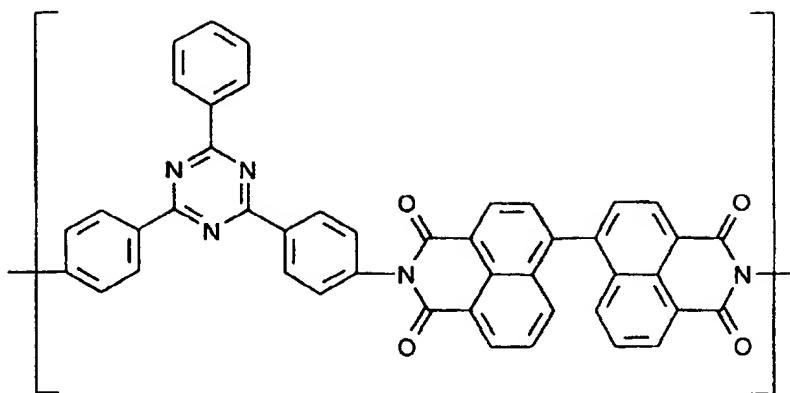
(14) δ = 8,70 (2H, d), 7,90 (2H, s), 7,85 (2H, d), 7,65 (3H, m), 7,25 (2H, t), 6,85 (2H, d), 5,35 (4H, s)

Polyether:

Das entsprechende Di-halo-s-triazin wird mit einer stöchiometrischen Menge eines Diphenols in bevorzugt NMP oder Diphenylsulfon (10 Gew.-%) mit einer dem Diphenol entsprechenden Menge Kaliumcarbonat vorgelegt und mit Toluol am Wasserabscheider für 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillation des Toluols wird nochmals 5 bis 12 Stunden auf 200°C erhitzt und dann in Methanol gefällt (Vorschrift analog "Handbook of Polymer Synthesis", Part A, Kapitel 8, H. R. Kricheldorf).

6-Ring Polyimide (18)

Das entsprechende s-Triazin Diamin wird zusammen mit einer stöchiometrischen Menge des 5-Ring-Di-Anhydrids in m-Kresol und einer katalytischen Menge Isochinolin vorgelegt (10 Gew.-%) und 24 Stunden auf 200°C erhitzt. Das Polymer wird in Methanol ausgefällt (Vorschrift analog "Handbook of Polymer Synthesis", Part B, Kapitel 15, H. R. Kricheldorf).

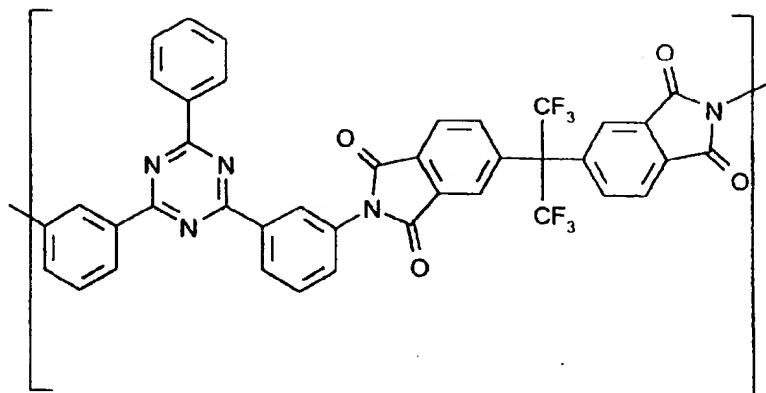
Beispiel 18:

¹H-NMR (CDCl₃; CF₃COOD (2:1): δ = 8,5 - 9,1 (arom., m), 7,6 - 8,1 (arom., m)

Löslichkeit in Trifluoressigsäure und Pentafluorphenol (>> 0,1 Gew.-%)

5 5-Ring Polyimide (19/20)

Das entsprechende s-Triazin Diamin wird zusammen mit einer stöchiometrischen Menge des 5-Ring-Di-Anhydrids in NMP vorgelegt (10 Gew.-%) und zunächst 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete Polyamidcarbonsäure kann durch Fällen in Methanol gewonnen werden (19). Eine Imidisierung wird durch mehrstündigiges Heizen der viskosen Mischung auf 200°C erreicht (Vorschrift analog "Handbook of Polymer Synthesis", Part B, Kapitel 15, H. R. Kricheldorf) und anschließender Fällung in Aceton (20).

Beispiel 20

¹H-NMR (d^6 -DMSO): (19) $\delta = 10,80$ (s, Amid-H), 7,60 - 8,85 (arom., m)

¹H-NMR ($CDCl_3$): (20) $\delta = 7,60$ - 8,85 (arom., m)

5 s-Triazin-Polymer in LEDs:

ITO/PPV (100 nm) Beispiel (16) (100 nm)/Aluminium (1000 nm)

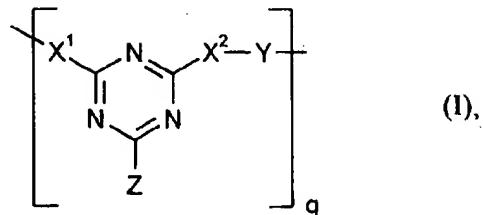
Als Lochleiter wird PPV verwendet (Precursorpolymer/gerakelt mit 150 μ m Spalt/thermisch 3 Stunden bei 160°C eliminiert). Hierauf wird der Polyether (16) aus Cyclohexanon (0,3 Gew.-%) gerakelt (80 μ m Spalt/75°C). Es wird eine Strom/Spannungskurve aufgenommen, die das Dioden-Verhalten mit und ohne Beispiel 16 charakterisiert.

	Onset Voltage [V]	PM^{*}_{max} [A]	I_{max} [A]
ITO/PPV/Al	3	$5 \cdot 10^{-10}$	300
ITO/PPV/Beisp.16/Al	4	$4 \cdot 10^{-6}$ (=200 Cd/m ²)	50

(* A an 200 V/stair pulse 3s/5s delay)

Patentansprüche

1. Polymere und/oder Copolymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)

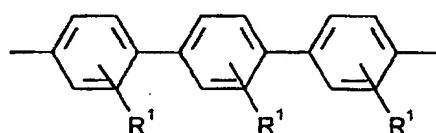
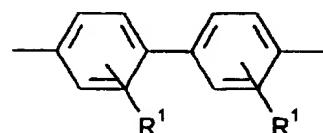
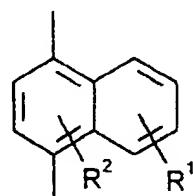
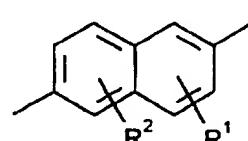
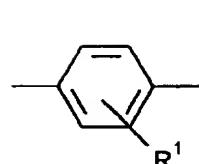


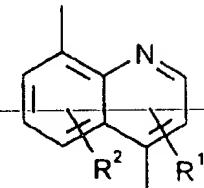
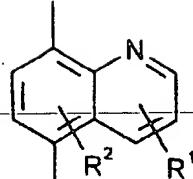
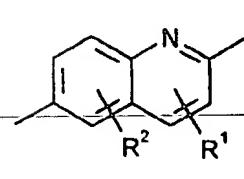
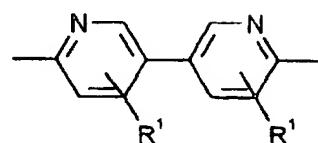
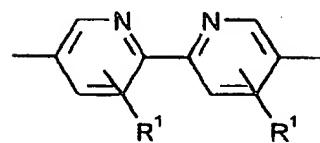
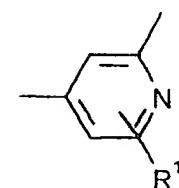
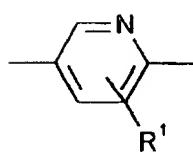
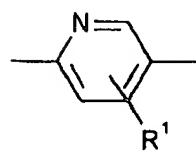
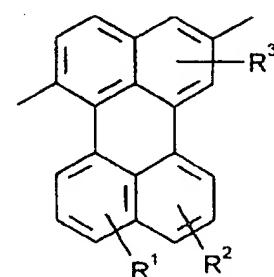
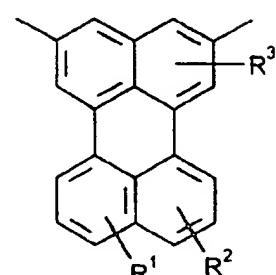
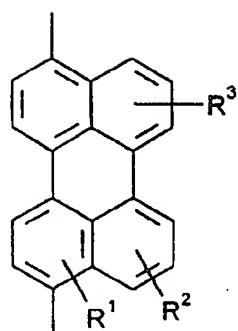
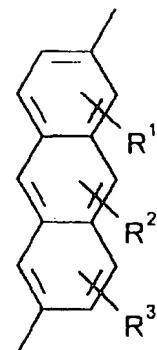
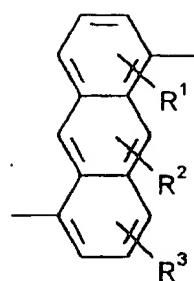
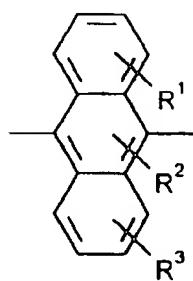
wobei die Reste X^1 , X^2 , Y , Z voneinander unabhängig variierbar sind,

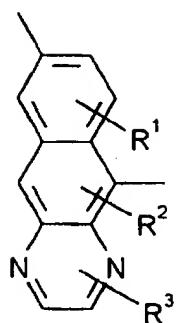
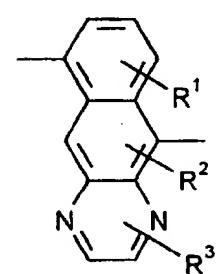
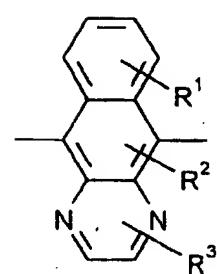
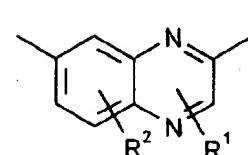
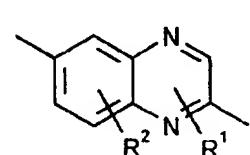
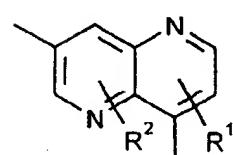
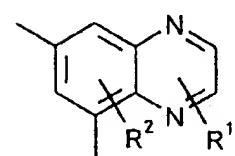
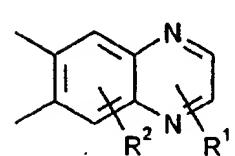
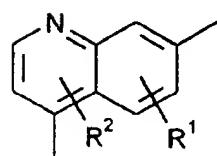
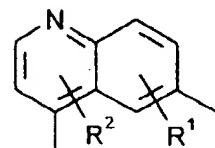
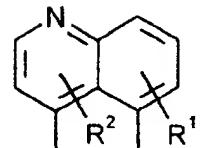
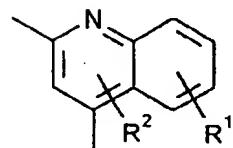
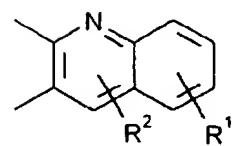
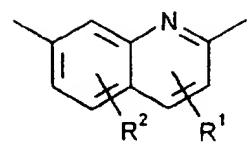
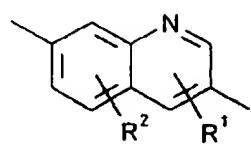
q für eine ganze Zahl von 3 bis 1 000,

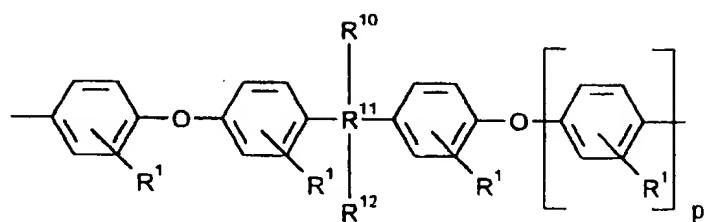
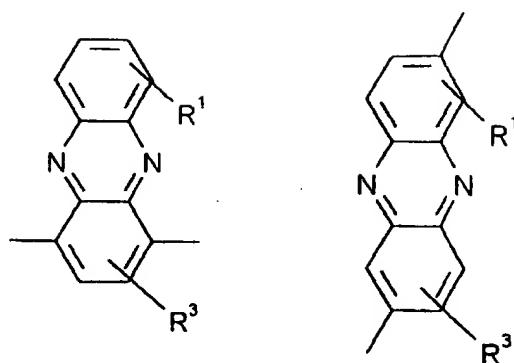
X^1 und X^2 unabhängig voneinander für -O-, -NH-, Phenyl oder eine chemische Bindung stehen und

Y für einen 2-bindigen Rest steht, ausgewählt aus

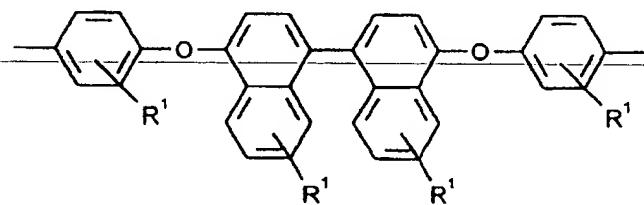
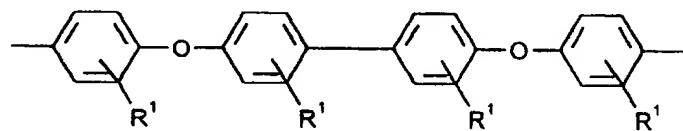
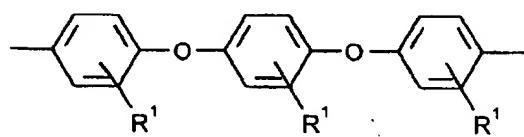
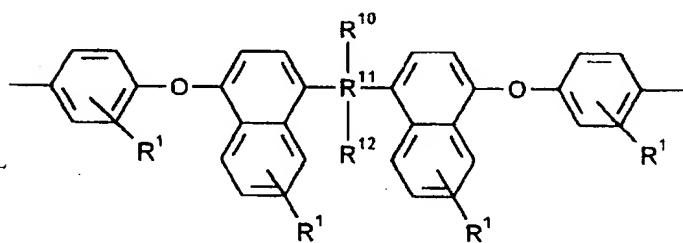


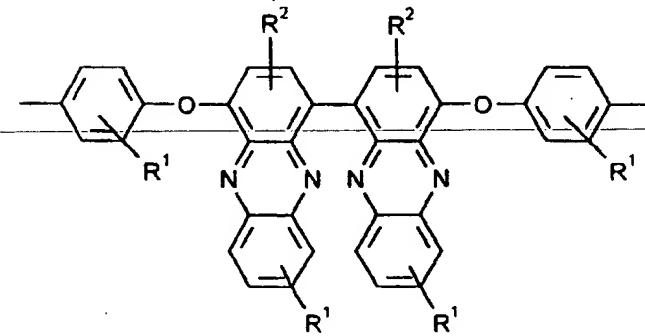
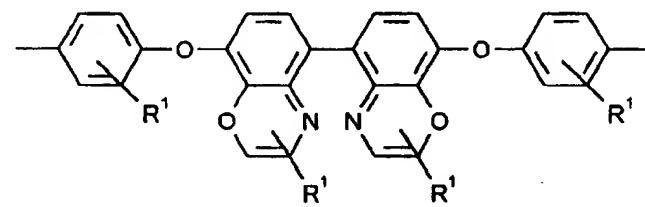
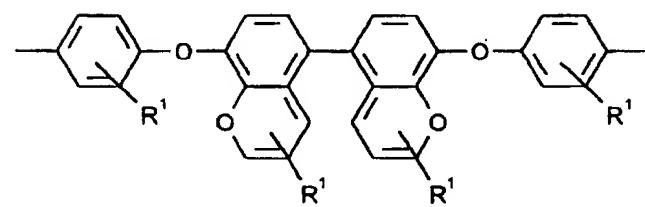
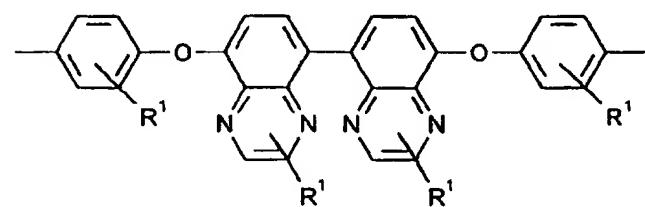
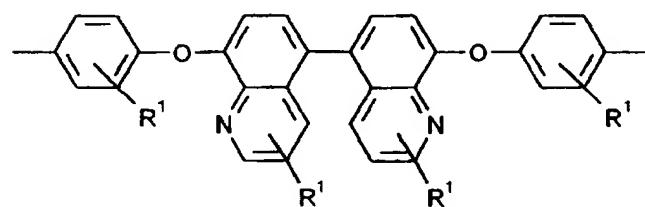
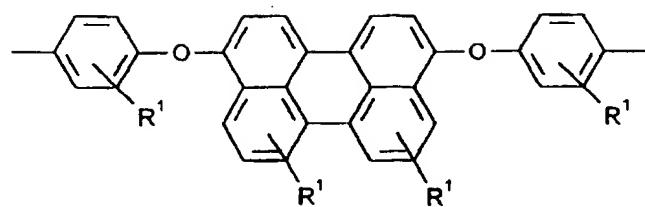


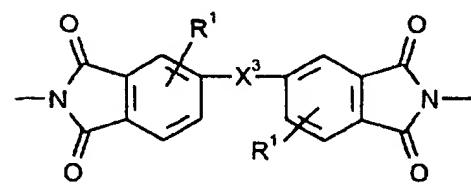
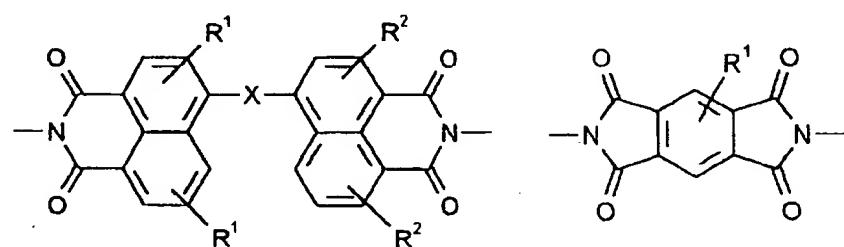
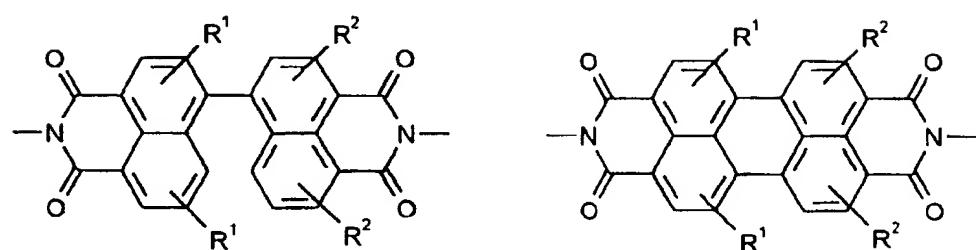
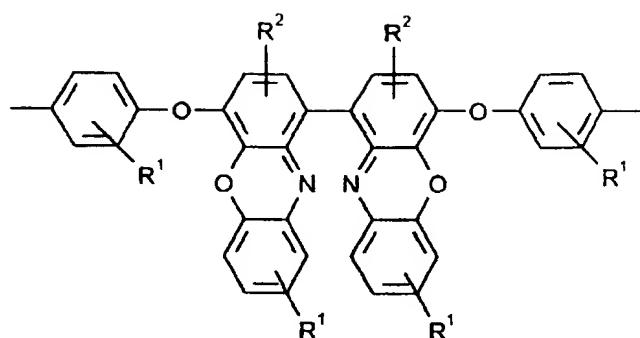




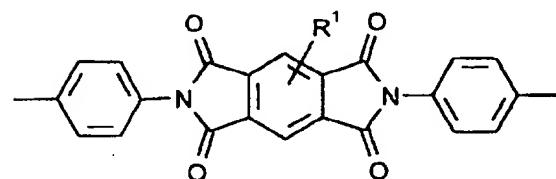
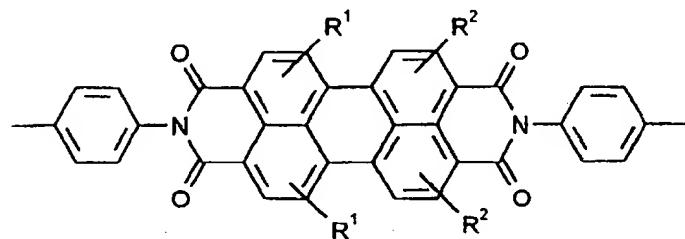
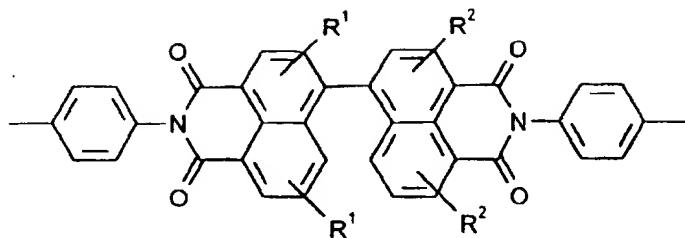
mit $p = 0$ oder 1







wobei X^3 für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$ steht,



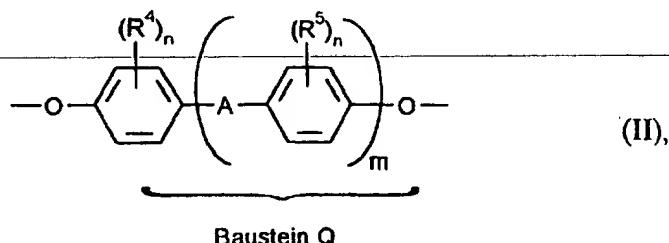
wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, Alkoxycarbonyl-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl oder Cycloalkyl stehen,

R^{11} für die gleichen Reste wie R^{10} oder R^{12} mit Ausnahme von Wasserstoff steht, wobei R^{11} zusätzlich für Sulfonyl oder Sulfoxyl stehen kann, oder

Y für einen Rest der Formel (II) steht

5



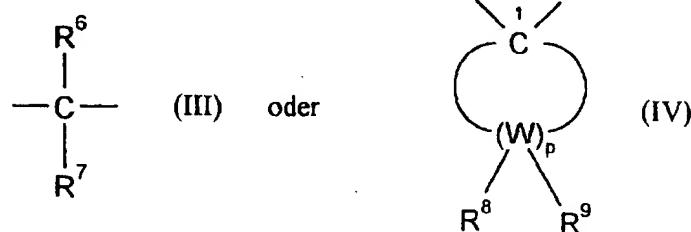
wobei

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl stehen,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

A für eine chemische Bindung, CO, O, S, SO₂ oder einen Rest der Formel (III) oder (IV)

5



steht, worin

10

R^6 und R^7 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl mit gegebenenfalls einem oder mehreren Alkylsubstituenten, stehen,

p eine ganze Zahl von 4 bis 7 ist,

R^8 und R^9 für jedes W individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, bedeuten und

15

W Kohlenstoff bedeutet,

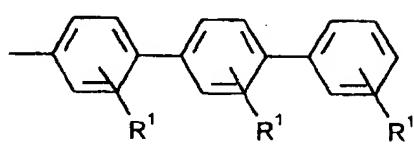
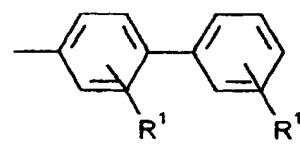
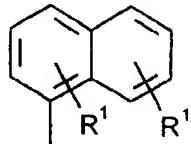
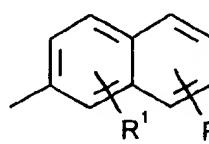
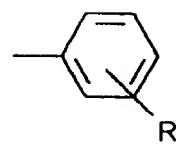
mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom W die Reste R^8 und R^9 gleichzeitig Alkyl sind,

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet,

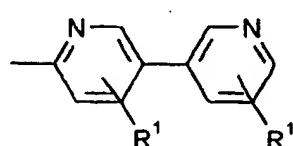
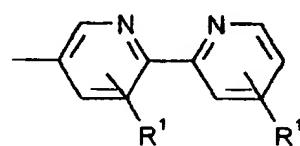
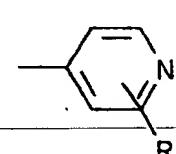
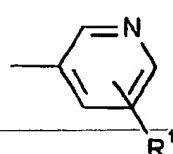
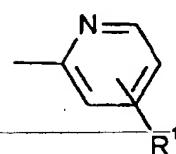
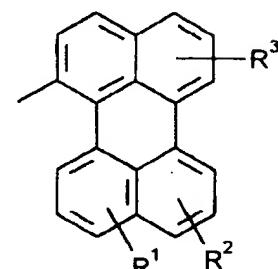
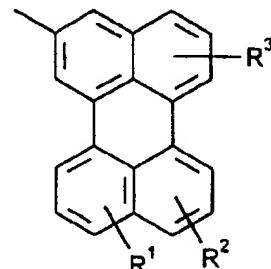
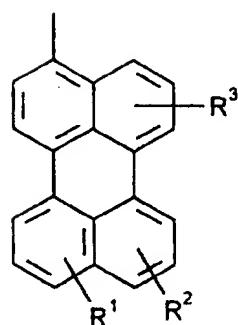
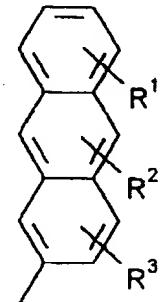
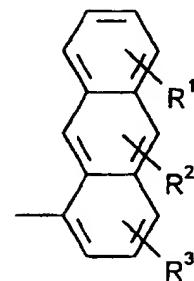
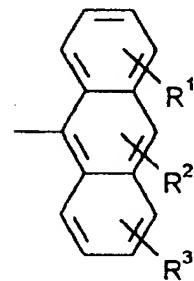
20

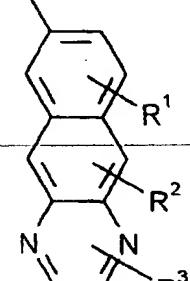
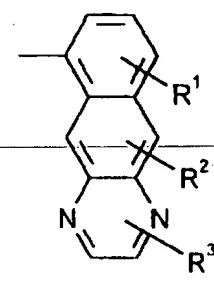
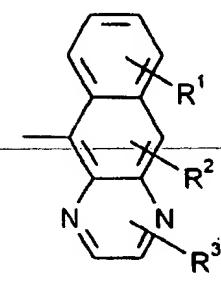
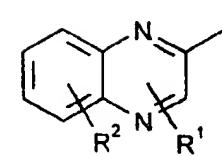
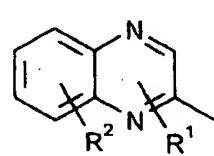
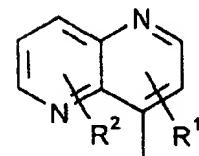
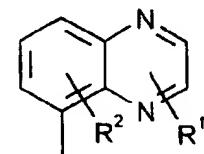
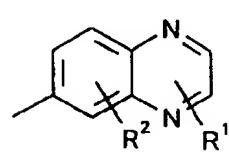
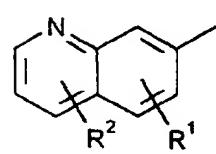
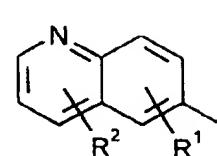
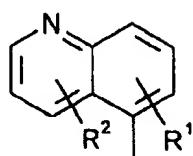
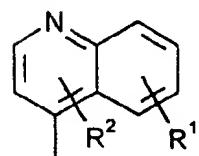
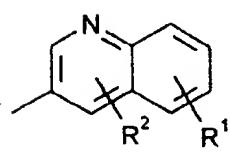
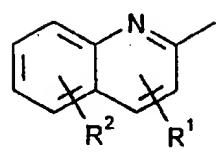
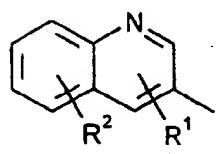
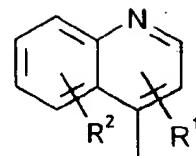
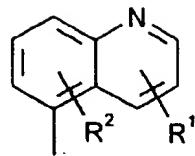
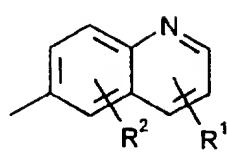
Z für Wasserstoff, Halogen, CN, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy carbonyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₀-

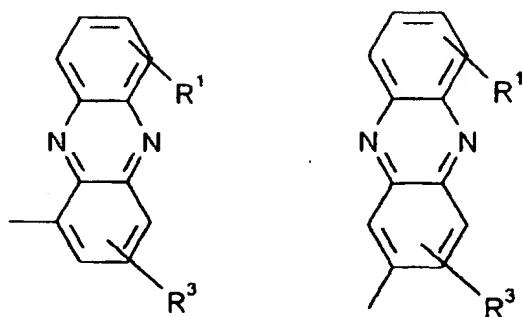
Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Pyridyl oder Isochinolyl, C₄-C₁₀-Cycloalkyl
oder einen Rest der Formel



5







wobei R¹, R² und R³ die oben genannte Bedeutung haben,

steht.

2. Verwendung von Polymeren und/oder Copolymeren gemäß Anspruch 1 als Schicht in elektrolumineszierender Anordnungen.
- 5 3. Verwendung von Polymeren und/oder Copolymeren gemäß Anspruch 2 als Elektroneninjektionsschicht, elektronenleitende oder lumineszierende Schicht.
4. Schicht in elektrolumineszierenden Anordnungen, enthaltend Polymere und/oder Copolymeren gemäß Anspruch 1.
- 10 5. Elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine Schicht, die Polymere und/oder Copolymeren gemäß Anspruch 1 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Ref Application No
PCT/EP 97/04802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G73/06 C08G73/10 C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 668 529 A (HOECHST AG) 23 August 1995 see claim 1 ----	1
X	EP 0 129 036 A (ALLIED CORP) 27 December 1984 see claim 1 ----	1
A	US 4 102 872 A (GRIFFIN WARREN R) 25 July 1978 see claim 1 ----	1
A	US 3 803 075 A (KRAY R ET AL) 9 April 1974 see claim 1 ----	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"Z" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

1

Date of the actual compilation of the international search

Date of mailing of the international search report

7 January 1998

22/01/1998

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	onal Application No
PCT/EP 97/04802	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>FINK ET AL: "Aromatic polyethers with 1,3,5-triazine units as hole blocking/electron transport materials in LEDs"</p> <p>PAPERS PRESENTED AT THE SAN FRANCISCO, CALIFORNIA MEETING, DIVISION OF POLYMER CHEMISTRY, INC., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 38, no. 1, 1 April 1997, pages 323-324, XP002049555 see the whole document</p> <p>-----</p>	1-5
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04802

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0668529 A	23-08-95	JP 7224162 A US 5652327 A	22-08-95 29-07-97
EP 0129036 A	27-12-84	US 4487920 A AU 565083 B AU 2807984 A CA 1214583 A DE 3485356 A JP 1900820 C JP 6017472 B JP 60042423 A	11-12-84 03-09-87 20-12-84 25-11-86 30-01-92 27-01-95 09-03-94 06-03-85
US 4102872 A	25-07-78	NONE	
US 3803075 A	09-04-74	BE 754241 A CA 944095 A DE 2038275 A FR 2057895 A GB 1332511 A NL 7011386 A US 3666723 A	01-02-71 19-03-74 18-02-71 21-05-71 03-10-73 03-02-71 30-05-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04802

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G73/06 C08G73/10 C09K11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 668 529 A (HOECHST AG) 23.August 1995 siehe Anspruch 1 ---	1
X	EP 0 129 036 A (ALLIED CORP) 27.Dezember 1984 siehe Anspruch 1 ---	1
A	US 4 102 872 A (GRIFFIN WARREN R) 25.Juli 1978 siehe Anspruch 1 ---	1
A	US 3 803 075 A (KRAY R ET AL) 9.April 1974 siehe Anspruch 1 ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7.Januar 1998

22/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04802

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>FINK ET AL: "Aromatic polyethers with 1,3,5-triazine units as hole blocking/electron transport materials in LEDs"</p> <p>PAPERS PRESENTED AT THE SAN FRANCISCO, CALIFORNIA MEETING, DIVISION OF POLYMER CHEMISTRY, INC., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 38, Nr. 1, 1.April 1997, Seiten 323-324, XP002049555 siehe das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-5
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Interner Aktenzeichen

PCT/EP 97/04802

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0668529 A	23-08-95	JP 7224162 A US 5652327 A	22-08-95 29-07-97
EP 0129036 A	27-12-84	US 4487920 A AU 565083 B AU 2807984 A CA 1214583 A DE 3485356 A JP 1900820 C JP 6017472 B JP 60042423 A	11-12-84 03-09-87 20-12-84 25-11-86 30-01-92 27-01-95 09-03-94 06-03-85
US 4102872 A	25-07-78	KEINE	
US 3803075 A	09-04-74	BE 754241 A CA 944095 A DE 2038275 A FR 2057895 A GB 1332511 A NL 7011386 A US 3666723 A	01-02-71 19-03-74 18-02-71 21-05-71 03-10-73 03-02-71 30-05-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04802

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G73/06 C08G73/10 C09K11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 668 529 A (HOECHST AG) 23.August 1995 siehe Anspruch 1 ---	1
X	EP 0 129 036 A (ALLIED CORP) 27.Dezember 1984 siehe Anspruch 1 ---	1
A	US 4 102 872 A (GRIFFIN WARREN R) 25.Juli 1978 siehe Anspruch 1 ---	1
A	US 3 803 075 A (KRAY R ET AL) 9.April 1974 siehe Anspruch 1 ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angesehen ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Schutzurkunde, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendadatum des internationalen Recherchenberichts

7.Januar 1998

22/01/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ~~reduzierte Auszeichnung~~

PCT/EP 97/04802

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>FINK ET AL: "Aromatic polyethers with 1,3,5-triazine units as hole blocking/electron transport materials in LEDs"</p> <p>PAPERS PRESENTED AT THE SAN FRANCISCO, CALIFORNIA MEETING, DIVISION OF POLYMER CHEMISTRY, INC., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,</p> <p>Bd. 38, Nr. 1, 1.April 1997, Seiten 323-324, XP002049555 siehe das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-5
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung Sie zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 97/04802

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0668529 A	23-08-95	JP 7224162 A US 5652327 A		22-08-95 29-07-97
EP 0129036 A	27-12-84	US 4487920 A AU 565083 B AU 2807984 A CA 1214583 A DE 3485356 A JP 1900820 C JP 6017472 B JP 60042423 A		11-12-84 03-09-87 20-12-84 25-11-86 30-01-92 27-01-95 09-03-94 06-03-85
US 4102872 A	25-07-78	KEINE		
US 3803075 A	09-04-74	BE 754241 A CA 944095 A DE 2038275 A FR 2057895 A GB 1332511 A NL 7011386 A US 3666723 A		01-02-71 19-03-74 18-02-71 21-05-71 03-10-73 03-02-71 30-05-72